Chemie der freien Radikale

Entwicklungsgang und gegenwärtiger Zustand der Lehre von den freien Radikalen

von

Dr. Paul Walden
o. Professor an der Universität Rostock

Mit 21 Abbildungen im Text

Verlag von S. Hirzel in Leipzig / 1924

Vorwort.

Im Frühjahr 1900 entdeckte M. Gomberg in der Universitätsstadt Ann Arbor, Michigan, das erste freie organische Radikal $(C_6H_5)_3C$. Ein Vierteljahrhundert ist seitdem verstrichen; aus dem einen, anfänglich vielumstrittenen Beispiel einer Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff ist nunmehr eine festumrissene Lehre vom dreiwertigen Kohlenstoffatom mit zahlreichen Belegen entstanden. Es war vor 50 Jahren, als J. H. van't Hoff und Le Bel (1874) durch die Aufstelllung des Prinzips vom asymmetrischen Kohlenstoffatom einen neuen Zweig der organischen Chemie, die Stereochemie, begründeten; dem asymmetrischen Kohlenstoff folgten bald die stereoisomeren, optisch aktiven Stickstoff-, Phosphor-, Silicium- und Zinn-Verbindungen, und endlich mündete die Stereochemie in die Entdeckung A. Werners (1911) von den optisch aktiven Metallkomplexsalzen des Kobalts, Chroms usw. aus. Ähnlich verlief bisher auch die Entwicklung der Lehre vom dreiwertigen C-Atom; sie löste nacheinander die Entdeckung der freien Radikale des vier- und zweiwertigen Stickstoffs, des einwertigen Sauerstoffs, des dreiwertigen Zinns und Bleies aus, — sie wird wohl noch weitere Elemente und auch anorganische Radikale mit hereinbeziehen. Schon heute können wir von einer „Chemie der freien Radikale" reden, und indem wir das an neuen Methoden, neuen Körperklassen und neuen chemischen Reaktionen reiche Gebiet überschauen, gedenken wir in dankbarer Anerkennung des Forschers M. Gomberg, der den Grundstein zu diesem modernen Bau legte: ihm ist daher das Buch gewidmet.

worden. Mit diesem Akt historischer Gerechtigkeit verknüpft der Verfasser noch den Ausdruck des persönlichen Dankes, indem er sich mit Freuden der Aufnahme erinnert, die er an einem schönen Sommertage des Jahres 1912 in der lieblichen kleinen Universitätsstadt Ann Arbor sowohl seitens des Kollegen Gomberg, als auch seitens der Universitätsbehörden erfuhr. Es war das zur Zeit der Tagung des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Neuyork und Washington!

Und wiederum war es ein schöner Sommermonat, als zehn Jahre später (Juni 1922) infolge der Einladung der holländischen Chemiker, insbesondere der Kollegen Ernst Cohen, Kruyt und van Romburgh, eine internationale Versammlung von kleineren Ausmaßen geplant war und in Utrecht stattfand, um die einstigen — noch 1912 so glänzend zutage getretenen — chemischen Bande zu erneuern. Dem Verfasser war die Ehre zuteil geworden, einen zusammenfassenden und die Interessen der verschiedenen chemischen Spezialisten berührenden Vortrag zu halten. Als Thema wählte er „die freien Radikale“, indem er gerade an diesem Fragenkomplex das Bild der Vergangenheit mit den gemeinsamen Interessen der Wissenschaftler dem Bilde der Gegenwart gegenüberstellen wollte, um die energie- und ideenbelebende Macht der wissenschaftlichen Zusammenarbeit zu veranschaulichen.

Die freundliche Aufnahme des Vortrages durch die Hörer und die nachherige wohlwollende Beurteilung desselben durch die chemische Fachpresse waren wohl der Grund, daß der Herausgeber der Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart“, Herr Dr. W. Roth, mir als Thema einer etwaigen Monographie gerade die „freien Radikale“ vorschlug. — Den Vorschlag nahm ich mit Dank an, und dies um so mehr, als es mir schien, daß in der chemischen Literatur diesmal tatsächlich eine Lücke vorhanden war, da seit der Monographie von J. Schmidlin (Das Triphenylmethyl, 1914) recht viel neues und wesent-

Chemie hineingestellt und der Begriff der Radikale keineswegs eng gefaßt werden. Neben der Vorgeschichte der Radikale und einer möglichst vollständigen Wiedergabe der Tatsachen über alle zur Zeit bekannten freien isolierten Radikale sind daher auch die freien Radikale als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen mit aufgenommen worden. Hierbei ist ein besonderes Gewicht auf die Darlegung der physikalisch-chemischen Seite gelegt worden, nimmt doch dieser Teil etwa 100 Seiten des Buches ein (S. 110—205). Dem erweiterten Rahmen des Radikalbegriffes entsprechend ist denn auch den anorganischen Stoffen, die ein ähnliches Verhalten wie die organischen Radikale zeigen, Beachtung geschenkt worden (S. 261—271). Ebenso wurde der Versuch gemacht, erstmalig die Dissoziations*konstanten* der freien Radikale zu berechnen (S. 286—299), sowie die Erscheinung der „Ultradissoziation" und deren Konstanten zu behandeln (S. 299—307). Im Anschluß an diese Abschnitte ist dann noch das Problem der Stabilität höhermolekularer organischer Gebilde überhaupt, sowie die Erscheinung der zu niedrigen (osmotischen) Molekulargewichte derselben diskutiert worden (S. 307—322).

Wenn es mir gelungen sein sollte, das Werk möglichst vollständig zu gestalten, so konnte es nur geschehen dank der liebenswürdigen Beihilfe, die ich durch die Beschaffung der fremdsprachigen Literatur durch die Herren Kollegen E. *Cohen* und M. *Gomberg* erfahren durfte. Ihnen sei auch an dieser Stelle warmer Dank gesagt.

Ebenso muß ich dankend der Beihilfe gedenken, die Herr Dr. J. *Klosmann*-Rostock mir erwiesen hat, indem er das Personen- und Sachregister zusammenstellte, —

die Benutzung des Buches ist dadurch nicht unwesentlich erleichtert worden.

Nicht unerwähnt darf schließlich die Mitwirkung der Verlagsfirma S. Hirzel, sowie des Herausgebers Herrn Dr. W. Roth bleiben, die das Hauptverdienst haben, daß das Buch in so würdiger Gestalt erscheinen kann.

Rostock, Februar 1924.

P. Walden.

Inhaltsverzeichnis.

chologisch-menschlich bringt dieser Ausschnitt aus der Geschichte der Chemie uns auch die Großen der Chemie nahe, indem er uns einen Blick in die Gedankenwelt dieser Schöpfer und Erfinder in der Chemie gewährt, damit aber gleichzeitig veranschaulicht, wie wissenschaftliche Phantasie und Vorahnung, blinder Zufall und geniales Erfassen desselben, geduldiges Probieren und planvolle Arbeit, — wie all dieses in der chemischen Forschung zu einer gemeinsamen Auswirkung gelangen und schließlich zu längst erhofften Resultaten führen kann. Und endlich sind diese Resultate zugleich ein neuer Beweis für die Bedeutung, welche den modernen physiko-chemischen Arbeits- und Untersuchungsmethoden auch bei der Lösung der schwierigsten Probleme der organischen Chemie zukommt.

Der ursprüngliche Begriff von dem chemischen Radikal umfaßte im 18. Jahrhundert einesteils die chemischen Elemente selbst, insofern sie als einfache Radikale der mineralischen (anorganischen) Verbindungen in Betracht kamen, andernteils Reste der organischen Verbindungen, d. h. als aus Kohle und Wasserstoff, oder aus Kohle, Wasserstoff und Stickstoff aufgebaute zusammengesetzte Radikale. Neben diesem unterschiedlichen Charakteristikum in der Konstitution:

Element = Radikal der mineralischen Verbindungen,
bzw. C und H (oder C, H und N) = Radikal
der organischen Verbindungen,

war beiden Radikalarten gemeinsam ihr chemisches Verhalten zum Sauerstoff, indem als Merkmal ihre Gegensätzlichkeit zum Sauerstoff, ihre Verbindungsfähigkeit mit demselben galten.

Mit der Entwicklung der Atom- und Molekulartheorie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts vollzieht sich allmählich eine Wandlung in dem früheren Radikalbegriff; die chemischen Elemente unterliegen ihrerseits in der anorganischen Chemie einer gesonderten experimentellen Behandlung und theoretischen Auswertung, sie scheiden

aus dem Radikalbegriff aus, — die organische Chemie übernimmt die führende Rolle in dem weiteren Ausbau des Radikalbegriffs, und als Ergebnis dieses natürlichen Entwicklungsvorganges tritt schon von der Mitte des vorigen Jahrhunderts an das Radikal sowohl in der organischen, als auch in der anorganischen Chemie nur noch als ein zusammengesetzter Molekülrest in die Erscheinung.

Es ist ein reizvoller Umstand, daß der Sauerstoff gerade wie einst bei Lavoisier — auch nach mehr als einem Jahrhundert bei Gombergs Entdeckung der freien Radikale eine entscheidende Rolle gespielt hat, da die große Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff auch bei der Entdekkung des Triphenylmethyls ausschlaggebend war bzw. in der mentalen Reaktion der Erkennung und Deutung der chemischen Vorgänge wie ein Katalysator sich betätigt hat. — Neben der Frage nach der stofflichen Zusammensetzung und Zusammengesetztheit tritt alsbald noch eine andere Frage in der Lehre von den Radikalen auf, nämlich das Problem der Existenzmöglichkeit der freien Radikale überhaupt, bzw. die Aufgabe der experimentellen Erforschung der Existenzbedingungen der freien Radikale. Dabei waren drei Fälle denkbar:

1. die Radikale sind isolierbare, chemische Individuen, mit allen Eigenschaften freier und beständiger Molekeln ausgestattet, oder im Gegensatz hierzu
2. die Radikale sind nicht isolierbar, treten aber intermediär als ungesättigte Bruchstücke von Molekeln, die miteinander reagieren, auf, um sofort zu stabileren chemischen Gebilden als Endprodukte zusammenzutreten, oder
3. die Radikale existieren nur in unserer Vorstellung, nicht aber als Stoffarten; gedanklich nehmen wir sie als Hilfsmittel bei der Deutung chemischer Reaktionen an.

I. Teil.

Aus der Entwicklungsgeschichte der Lehre von den freien Radikalen.

I. Allgemeines.

„Erfahrung kann sich ins Unendliche erweitern, Theorie nicht aber in dem Sinne sich reinigen und vollkommener werden. Jener steht das Universum nach allen Richtungen offen, diese bleibt innerhalb der Grenze der menschlichen Fähigkeiten eingeschlossen. Deshalb müssen alle Vorstellungsarten wiederkehren . . ."

Goethe, Sprüche.

„Weit entfernt also, daß die naturwissenschaftlichen Theorien im Laufe der Zeiten wie welke Blätter abfallen, scheint ihnen vielmehr innerhalb gewisser Grenzen ein ewiges Leben beschieden zu sein; jedes von hervorragenden Zeitgenossen anerkannte neue Naturgesetz wird zwar in der künftigen Entwicklung gewisse Einschränkungen erfahren, dafür aber auf der anderen Seite sich für alle Zeiten als der Inbegriff einer gewissen Summe von Wahrheiten erweisen."

W. Nernst, Theoretische Chemie, 5 (1921).

Zu den jüngsten Erfolgen der organisch-synthetischen Forschungsarbeit gehört die Isolierung der freien Radikale. Diese Erfolge stellen von der experimentellen Seite her bewundernswerte Belege für die chemische Feinkunst dar. Erkenntnistheoretisch betrachtet, bilden die freien Radikale ein Schulbeispiel für den Entwicklungsprozeß der chemischen Theorie überhaupt, für die dabei sich abspielenden pendelartigen Auf- und Abwärtsbewegungen in der Bewertung einer Theorie, einem lebenden Organismus gleich, der in seiner Entwicklung Perioden des kraftvollen Daseins wie des zeitweiligen Verfalls durchlebt. Psy-

chologisch-menschlich bringt dieser Ausschnitt aus der Geschichte der Chemie uns auch die Großen der Chemie nahe, indem er uns einen Blick in die Gedankenwelt dieser Schöpfer und Erfinder in der Chemie gewährt, damit aber gleichzeitig veranschaulicht, wie wissenschaftliche Phantasie und Vorahnung, blinder Zufall und geniales Erfassen desselben, geduldiges Probieren und planvolle Arbeit, — wie all dieses in der chemischen Forschung zu einer gemeinsamen Auswirkung gelangen und schließlich zu längst erhofften Resultaten führen kann. Und endlich sind diese Resultate zugleich ein neuer Beweis für die Bedeutung, welche den modernen physiko-chemischen Arbeits- und Untersuchungsmethoden auch bei der Lösung der schwierigsten Probleme der organischen Chemie zukommt.

Der ursprüngliche Begriff von dem chemischen Radikal umfaßte im 18. Jahrhundert einesteils die chemischen Elemente selbst, insofern sie als einfache Radikale der mineralischen (anorganischen) Verbindungen in Betracht kamen, andernteils Reste der organischen Verbindungen, d. h. als aus Kohle und Wasserstoff, oder aus Kohle, Wasserstoff und Stickstoff aufgebaute zusammengesetzte Radikale. Neben diesem unterschiedlichen Charakteristikum in der Konstitution:

Element = Radikal der mineralischen Verbindungen,
bzw. C und H (oder C, H und N) = Radikal
der organischen Verbindungen,

war beiden Radikalarten gemeinsam ihr chemisches Verhalten zum Sauerstoff, indem als Merkmal ihre Gegensätzlichkeit zum Sauerstoff, ihre Verbindungsfähigkeit mit demselben galten.

Mit der Entwicklung der Atom- und Molekulartheorie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts vollzieht sich allmählich eine Wandlung in dem früheren Radikalbegriff; die chemischen Elemente unterliegen ihrerseits in der anorganischen Chemie einer gesonderten experimentellen Behandlung und theoretischen Auswertung, sie scheiden

aus dem Radikalbegriff aus, — die organische Chemie übernimmt die führende Rolle in dem weiteren Ausbau des Radikalbegriffs, und als Ergebnis dieses natürlichen Entwicklungsvorganges tritt schon von der Mitte des vorigen Jahrhunderts an das Radikal sowohl in der organischen, als auch in der anorganischen Chemie nur noch als ein zusammengesetzter Molekülrest in die Erscheinung.

Es ist ein reizvoller Umstand, daß der Sauerstoff gerade wie einst bei Lavoisier — auch nach mehr als einem Jahrhundert bei Gombergs Entdeckung der freien Radikale eine entscheidende Rolle gespielt hat, da die große Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff auch bei der Entdekkung des Triphenylmethyls ausschlaggebend war bzw. in der mentalen Reaktion der Erkennung und Deutung der chemischen Vorgänge wie ein Katalysator sich betätigt hat. — Neben der Frage nach der stofflichen Zusammensetzung und Zusammengesetztheit tritt alsbald noch eine andere Frage in der Lehre von den Radikalen auf, nämlich das Problem der Existenzmöglichkeit der freien Radikale überhaupt, bzw. die Aufgabe der experimentellen Erforschung der Existenzbedingungen der freien Radikale. Dabei waren drei Fälle denkbar:

1. die Radikale sind isolierbare, chemische Individuen, mit allen Eigenschaften freier und beständiger Molekeln ausgestattet, oder im Gegensatz hierzu
2. die Radikale sind nicht isolierbar, treten aber intermediär als ungesättigte Bruchstücke von Molekeln, die miteinander reagieren, auf, um sofort zu stabileren chemischen Gebilden als Endprodukte zusammenzutreten, oder
3. die Radikale existieren nur in unserer Vorstellung, nicht aber als Stoffarten; gedanklich nehmen wir sie als Hilfsmittel bei der Deutung chemischer Reaktionen an.

Als der Valenzbegriff in der Chemie Eingang fand, und als jedes Elementaratom mit einer konstanten zahlenmäßigen Wertigkeit ausgestattet wurde (z. B. der Kohlenstoff konstant vierwertig, der Wasserstoff konstant einwertig), da war den freien ungesättigten Radikalen, etwa vom Typus CH_3—, C_2H_5— usw., das Recht auf die Existenz theoretisch entzogen worden. Die Valenzlehre forderte die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, es war daher unzulässig, einen Rest mit dreiwertigem Kohlenstoff als selbständig existenzfähig anzunehmen, und wo seine Bildungsmöglichkeit vorlag, mußte er sich absättigen, indem er mit einem andern gleichartigen oder ungesättigten Rest sich vereinigte. Die experimentelle Forschung in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts stand im Zeichen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, die Tatsachen rechtfertigten restlos diese Annahme, und so war es natürlich, daß die Lehre von den freien Radikalen immer mehr verkümmerte. Erst eine Erschütterung dieser Grundannahme von der Quadrivalenz konnte eine schrittweise Revision unserer Ansichten über die Existenzmöglichkeit ungesättigter freier Radikale zur Folge haben und damit eine Wiederbelebung des Studiums derartiger Körper auslösen. Doch kann man ziemlich sicher behaupten, daß ohne den Zufall, diesen mächtigen Helfer bei den großen chemischen Entdeckungen, wir noch heute kein zielsicheres Studieren, vielmehr aber ein zaghaftes Probieren im Gebiete der freien Radikale üben würden. Und so bedeutet die denkwürdige Entdeckung des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$ durch Gomberg im Jahre 1900 zugleich den Abschluß einer früheren Epoche in der Valenzlehre und den Anfang einer neuen Epoche der experimentellen chemischen Forschung. Wie durch ein zufälliges Sprenggeschoß unvermutet Quellen und Erzadern freigelegt werden, so hat Gombergs Tat das künstliche Hindernis, das die Erfahrung gegen das Dasein der freien ungesättigten Radikale errichtet hatte, gesprengt, und in einem immer breiter

werdenden Strome, der Geröll und manches Gestrüpp überwinden muß, schafft sich machtvoll die neue Chemie der freien Radikale ihre Bahn. Bisher sind eingehend die freien Radikale des dreiwertigen Kohlenstoffs und des vier- und zweiwertigen Stickstoffs erforscht worden, ihnen schließt sich von den vier Elementen der organischen Welt jüngst der einwertige Sauerstoff an. Vielleicht ist die Zeit nicht fern, wo wir endlich die Radikale des zweiwertigen Kohlenstoffs körperlich isolieren, wo wir den einwertigen Stickstoff oder den dreiwertigen Sauerstoff kennen lernen werden? Und die Zahl der mehrwertigen anorganischen Elemente, z. B. des Schwefels, der Halogene, sowie der Metalle, ist groß. Das 20. Jahrhundert wird nicht nur neue Elemente uns bescheren, sondern auch eine Reihe neuer Eigenschaften der alten längst bekannten Elemente offenbaren und damit alle Teile der Chemie befruchten.

II. Entwicklungsgeschichtliches aus der Lehre von den freien Radikalen.

1. Anfänge. Die Lehre von den Radikalen gleicht einem roten Faden, welcher die chemische Vergangenheit mit der Chemie der Gegenwart verknüpft, dem Faden, an dessen einem Ende die Vorstellungen der Alchemisten und Iatrochemiker von den „Prinzipien", den hypothetischen Elementen ruhten, welche teils Qualitäten, teils Stoffarten bedeuteten, dessen anderes Ende aber wir in den Händen halten und zu einem neuen bunten Gewebe wirken sollen.

In dem Berichte von Lavoisier, de Morveau und de Fourcroy vom Jahre 1787[1]) wird der Begriff des „Radikals" geprägt; wir lesen, daß zu den „Radikalen" oder „bases acidifiables", d. h. Körpern,

[1]) Vgl. Methode der chemischen Nomenklatur, übersetzt von K. v. Meidinger, 1793, S. 76 ff.

welche mit Sauerstoff zu Säuren werden, gehören: Stickstoff oder Radikal der Salpetersäure, ... „jedoch noch nicht allein isoliert, wohl aber mit Wärmestoff verbunden“. Wollte nicht Lavoisier das phantastische brennbare Prinzip eines Becher und Stahl aus der Chemie verbannen, und muß er nicht selbst vor dem phantastischen „Wärmestoff“ kapitulieren? Und weiter lesen wir in dem genannten Berichte von 22 weiteren, teils anorganischen, teils organischen Radikalen, die „... nur in Verbindung mit dem Sauerstoff bekannt und im Zustande der Säuren. Um aber der Wissenschaft mehr Deutlichkeit und Ausdehnung zu geben, haben wir selbe in Gedanken von dem Sauerstoff geschieden, und stellen uns solche im Zustande der Reinigkeit vor, in welchen wahrscheinlich die Kunst sie einstens versetzen wird ...“ Und so folgen denn u. a.: das Radikal der Kochsalzsäure, der Borsäure, der Spatsäure, der Wein-, Äpfel-, Zitronen-, Campher-, Ameisen-, Blau-, Sauerklee-, Schleimsäure, bis herab zum Radikal der Fett-, Blasenstein- und Raupensäure. Und wiederum fragen wir: wollte man nicht die hypothetischen Elemente der Iatrochemiker verwerfen, und schuf man nicht noch zahlreichere hypothetische organische Elemente oder Radikale, deren Isolierung man kurzweg von der Zukunft erhoffte?

Und wenn fast ein halbes Jahrhundert später, im Jahre 1831, Berzelius[2]) ganz allgemein definiert: „Radikal — der brennbare Körper, der in einem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist ...“, haben wir dann nicht auch hier das Gefühl der intellektuellen Nachwirkung aus früheren Epochen der Chemie? Und mischt sich nicht Alchemistisches mit Ultramodernem, dunkel Geahntes mit glänzend Erfülltem, wenn derselbe Berzelius vor hundert Jahren[3]) den

---

[2]) Berzelius und Fr. Wöhler, Lehrbuch der Chemie 1831, 4[2], S. 998.
[3]) Berzelius, ebenda 1825, I, 208.

Stickstoff als einen zusammengesetzten Körper ansieht, welcher „ein eigentümliches brennbares Radikal, für welches ich die Benennung: Nitricum vorgeschlagen habe, enthalte ..." (konnte Rutherford nicht tatsächlich aus dem Kern des Stickstoffatoms mit Hilfe von α-Strahlen den brennbaren Wasserstoff herausschießen?). Und wenn man vor etwa hundert Jahren lehrte, daß das Radikal der Salzsäure (Chlor) ein zusammengesetzter Stoff sei, den man zu spalten sich abmühte, und zwar aus Murium und Sauerstoff, so werden wir nachdenklich gestimmt, indem auch wir heute dasselbe Element Chlor in weitere Bestandteile — Isotopen — zu zergliedern uns mühen. Und wie stand es mit den Metallen? Auch der Begriff eines „zusammengesetzten Metalls" erschien in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts als kein widersinniger, denn 1825 stellte Berzelius[4]) die Frage: ... „Sind die Metalle einfach oder sind sie zusammengesetzt?" Der Meister antwortet auf die Frage ausweichend, indem er sagt, daß der gegenwärtige (d. h. dermalige) Stand der chemischen Kenntnisse die bestimmte Beantwortung dieser Frage wohl nicht erlaube, das Beispiel des Ammoniums scheine jedoch anzudeuten, ... „daß ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schließt". Demzufolge nennt er auch das Ammonium ein Metall. Und als A. W. Hofmann 1851 das Tetraäthylammoniumjodid beschrieb[5]), gelangte er zu folgendem Schluß: „... In der Tat verhält sich die in dem fraglichen Körper mit Jod verbundene Molekülgruppe genau wie Kalium und Natrium, sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall." Als V. Meyer[6]) die Jodoniumbase $(C_6H_5)_2 J.OH$ entdeckte, lag hier eine Base vor, die den Verbindungen des Thalliums zum Ver-

[4]) Berzelius, ebenda 1825, I, 728, 780.
[5]) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. Chem. 1851, 78, 261.
[6]) V. Meyer und Chr. Hartmann, Ber. d. chem. Ges. 1894, 27, S. 502.

wechseln ähnlich war, — R. Meyer[7]) nennt sie eine „organische Thalliumbase“, und das Radikal derselben $(C_6H_5)_2J$ kann mit Recht als ein organisches Metall angesprochen werden. Und A. v. Baeyer[8]) nennt das Triphenylmethyl Gombergs „ein zusammengesetztes Metallatom“, das Ähnlichkeit mit Aluminium habe. — Schließlich fragen wir, hatte dann Berzelius vor etwa 100 Jahren mit seiner Ansicht von der Zusammengesetztheit der Metalle so ganz unrecht, wenn im Jahre 1913 F. Soddy auf Grund der neuen Erkenntnisse vom Wesen der Materie sagen kann: „Es ist kein Grund vorhanden, warum es nicht unter geeigneten Bedingungen möglich sein sollte, Thallium oder Quecksilber in Gold zu verwandeln.“?

2. Radikale der anorganischen und organischen Körper. Als „base acidifiable“ oder kurz „le radical“ bezeichnete Lavoisier ganz allgemein die mit dem Sauerstoff verbundenen Körper. In seinem „Traité“ sagt Lavoisier[9]) in bezug auf die anorganischen und organischen Stoffe folgendes: „J'ai déjà fait observer que dans le règne minéral presque tous les radicaux oxydables et acidifiables étaient simples; que dans les règne végétal au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'en existait presque pas qui ne fussent composés au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissent, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases.“

Wenn es als Aufgabe der anorganischen chemischen Forschung galt, die Mineralstoffe geschickt in ihre Elemente zu zerlegen, zugleich neue Elementarbestandteile zu entdecken, zu isolieren und mit den bereits bekannten Elementen in Reaktion zu bringen, so galt in konsequenter Ausdehnung desselben Zieles auch auf das organische Gebiet die Ermittelung jener „näheren Bestandteile“,

---

[7]) R. Meyer, V. Meyer (Biographie) 1917, S. 281.

[8]) A. v. Baeyer, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, S. 1196; 1907, **40**, S. 3083.

[9]) Lavoisier, Traité élémentaire de chimie 1789, **1**, S. 209.

d. h. der zusammengesetzten Radikale in den verschiedenen organischen Stoffen als vornehmstes Ziel, dem sich von selbst die Frage nach der Isolierung dieser organischen Radikale anschloß.

In der Geschichte der Lehre von den Radikalen bilden daher die Untersuchungen Gay-Lussacs[10]) vom Jahre 1815 über das Cyanradikal einen Eckpfeiler, — wurde doch hier zum erstenmal ein zusammengesetztes Radikal $(CN)_2$ in freiem Zustande isoliert und in seinen Eigenschaften als gleichwertig den anorganischen Radikalen, z. B. Chlor, Jod, erkannt. Die nächste klassische Arbeit betrifft das erste organische Radikal, das jedoch nicht isolierbar war, — es ist die Untersuchung von Liebig und Wöhler[11]) über das Radikal der Benzoesäure, d. h. das Benzoyl C_6H_5CO, welches in Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzoylchlorid, Benzamid, Benzoylcyanid u. ä. vorkommt. Die beiden Meister finden, daß alle von ihnen vollführten Umwandlungen der Stoffe sich „nur um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen ihren Vereinigungsverhältnissen mit anderen Körpern ihre Natur und Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, diese Konsequenz in der Erscheinung bewog uns, jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen. Die Zusammensetzung dieses Radikals haben wir durch die Formel $14C + 10H + 2O$ (d. h. $C_{14}H_{10}O_2$, oder nach den heutigen Atomgewichten C_6H_5CO) ausgedrückt.“ Der Großmeister Berzelius bezeichnet diese Untersuchung „... wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie...“, und wie er für die anorganischen Elemente kurze Symbole vorgeschlagen hatte, so will er auch hier zur Erleichterung in der Formelsprache jedes Radikal mit einem einzigen Zeichen versehen, so z. B. das

---

[10]) Gay-Lussac, Ann. Chem. 1815, 95, 136.

[11]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. 1832, 3, S. 247.

Benzoyl $C_{14}H_{10}O_2 = Bz$. Im Jahre 1833 entwickelte nun Berzelius[12]) seine Radikaltheorie in der Abhandlung „Über die Konstitution organischer Zusammensetzung". Als den einzigen „unleugbar sicheren und durch unzählige Tatsachen festgestellten Weg", um eine Idee von den organischen Zusammensetzungen sich zu bilden, bezeichnet er den folgenden: „...wir müssen nämlich von Vergleichungen anorganischer Verbindungen ausgehen. In der anorganischen Chemie ist man übereingekommen, alle Verbindungen binärisch aus einem positiven und einem negativen Bestandteil zu betrachten." Hiernach faßt er Alkohol und Äther als Oxyde eines zusammengesetzten Radikals, z. B. Äther $= C_2H_5 + O$ auf. Die gleichen Gesetze gelten also für anorganische wie organische Körper; beide sind demnach binärisch, aus einem positiven und negativen Bestandteil aufgebaut, hier wie dort müssen die Radikale isolierbar sein. Die elektronegativen Elemente befinden sich außerhalb des Radikals: „ein Oxyd kann nicht ein Radikal sein", und indem er die Radikale ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, eventuell noch Stickstoff zusammengesetzt sein läßt, kann er sie, analog den einfachen Elementen, in eine elektrochemische Reihe ordnen[13]).

Begeisterte Anhänger findet die Radikaltheorie in Liebig und Dumas. Justus Liebig[14]) gibt folgende Definition von den Radikalen:

„Wir nennen also Cyan ein Radikal, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandteil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen läßt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten läßt durch Äquivalente von anderen einfachen Kör-

---

[12]) Berzelius, Lieb. Ann. Chem. 1833, 6, 173.

[13]) Berzelius, Jahresber. 1839, 7; 1840, 343, 358.

[14]) Liebig, Lieb. Ann. Chem. 1838, 25, 3.

pern. Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radikals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der Tat als ein Radikal betrachten wollen... Die organischen Radikale existieren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung; über ihr wirkliches Bestehen ist man aber ebenso wenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure (d. h. des damals unbekannten Salpetersäureanhydrids), obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt ist wie das Äthyl."

Von diesem Radikal hatte Liebig[15]) folgende zuversichtliche Ansicht geäußert: „...Ich zweifle nicht, daß das Radikal des Äthers, nämlich der Kohlenwasserstoff C_4H_5, frei von jedem anderen Körper dargestellt werden wird."

Zu dieser Zeit war ein Ereignis eingetreten, das auf die damaligen engen Wechselbeziehungen zwischen den wissenschaftlichen Potenzen verschiedener Nationen ein helles Licht wirft und von der heutigen Wirklichkeit so grell absticht. Liebig und Dumas[16]) hatten in der Pariser Akademie gemeinsam eine „proclamation" erlassen, in welcher folgende schönen Grundsätze für die vereinte Erforschung der organischen Chemie niedergelegt sind: „....c'est la classification naturelle des matières organiques; c'est la discussion approfondie des radicaux qu'il faut admettre et l'exposition de leurs caractères directes ou secondaires; c'est en un mot la philosophie des substances organiques". Und weiter heißt es in diesem gemeinsamen Arbeitsprogramm, das zugleich eine wissenschaftliche profession de foi ist, daß „die organische Chemie ihre eigenen Elemente besitzt, welche bald dieselbe Rolle spielen wie Chlor oder Sauerstoff in der anorganischen Chemie, bald jedoch die Rolle der Metalle spielen.... Cyan,

---

[15]) Liebig, Lieb. Ann. Chem. 1834, 9, 1.

[16]) Liebig und Dumas, Compt. rend. 1837, 5, 567.

Amid, Benzoyl, die Radikale des Ammoniaks.... Dies sind die wahren Elemente, mit welchen die organische Chemie operiert."

Und als Liebig[17]) 1843 sein Handbuch der organischen Chemie veröffentlichte, bezeichnete er diese kurz als die „Chemie der zusammengesetzten Radikale" und sagte: § 3 ...„Alle organische Verbindungen lassen sich in gewisse Gruppen ordnen, deren Anfangspunkt ihr Radikal bildet..."

Eine gewichtige Stütze dieser Anschauungen stellte die klassische Untersuchung Bunsens[18]) über das Kakodyl $[(CH_3)_2As]_2$ dar (1842). Es war dieses das erste freie organische Radikal (Cyan wurde zu den anorganischen Radikalen gerechnet), und Meister Bunsen sagte von demselben, daß es „in isolierter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen sich anreiht" und „ein wahres organisches Element" darstellt. Beim Anblick dieses bimolekularen freien Radikals tritt unwillkürlich die Frage auf, welchen Weg die organische Chemie genommen hätte, wenn Bunsen an Stelle der Methylgruppen die großen aromatischen Radikale mit dem Arsenatom hätte kombinieren können?

Berzelius prägte folgendes Urteil[19]): „Diese Arbeit ist ein Grundpfeiler für die Lehre von den zusammengesetzten Radikalen, von denen das Kakodyl noch das einzige (organische) ist, welches in Übereinstimmung mit einfachen Radikalen in allen Einzelheiten verfolgt werden konnte". Und in einem Briefe an Wöhler bezeichnet er diese Entdeckung als einen „currus triumphalis".

3. Weitere experimentelle Versuche zur Isolierung der Radikale. Der Erfolg Bunsens

---

[17]) Liebig, Handbuch der Chemie 1843, II. Abt., 601.

[18]) Bunsen, Lieb. Ann. Chem. 1842, **42**, 14; siehe auch 1841, **37**, 1 und 1843, **46**, 1.

[19]) Berzelius, Jahresber. **24**, 640.

veranlaßte nun E. Frankland und H. Kolbe[20]), im Bunsenschen Laboratorium (in Marburg), also unter den Auspizien des Meisters, durch Einwirkung von Kaliummetall auf Cyanäthyl die Abscheidung des freien Äthyls zu versuchen. Alsdann unternahm Kolbe[21]) seine berühmten elektrolytischen Versuche an konzentrierten wässerigen Lösungen der Kaliumsalze der Essigsäure und Valeriansäure, — neben Kohlensäuregas glaubte er die freien Radikale Methyl und Valyl erhalten zu haben. Wiederum im Bunsenschen Laboratorium wurden die Versuche E. Franklands[22]) ausgeführt; aus den Jodalkylen (Jodäthyl, Jodamyl) durch Zinkmetall, in luftfreien zugeschmolzenen Röhren (bei ca. 150°) sollten, ähnlich wie in den eben geschilderten Fällen, die freien Radikale Äthyl und Amyl entstehen. In seiner zweiten „Untersuchung über die organischen Radikale" (1850), die unter den Augen Liebigs durchgeführt wurde, gelangt Frankland zu folgendem Schluß: „Die Isolierung von vier dieser zusammengesetzten Radikale (Methyl, Äthyl, Valyl und Amyl) schließt nun jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus und liefert einen vollständigen und befriedigenden Beweis von der Richtigkeit der von Berzelius und Liebig vor 15 Jahren angenommenen Theorie."

Doch die Zweifler — namentlich Gerhardt und Laurent — schwiegen nicht, und 1864 widerlegte Schorlemmer[23]) diese Ansichten von den isomeren $(C_2H_5)H$ und $CH_3 \cdot CH_3$.

Interessant und bedeutungsvoll für den Entwickelungsmechanismus der Chemie ist es, daß die nach der einen Richtung verfehlten Versuche Franklands zu der Entdeckung der für die Synthesen so wichtigen und für die

---

[20]) Frankland und Kolbe, Lieb. Ann. Chem. 1848, **65**, 269.
[21]) H. Kolbe, Lieb. Ann. Chem. 1849, **69**, 257.
[22]) E. Frankland, Lieb. Ann. Chem. 1849, **71**, 171, 213; 1850, **74**, 63
[23]) Schorlemmer, Lieb. Ann. Chem. 1864, **131**, 79.

Valenzlehre so grundlegenden metallorganischen Verbindungen führten.

Wenn auch die Annahmen von H. Kolbe und von E. Frankland vor den Tatsachen nicht standgehalten haben, die von beiden Forschern eingeschlagenen Wege zur Isolierung der freien Radikale haben jedoch bleibenden Wert; sind doch auch diejenigen Methoden, welche in unserer Zeit zur Isolierung der freien Radikale geführt haben, im Wesen dieselben (Arylhalogenid + Metall in luft- [d. h. sauerstoff-] freier Atmosphäre erhitzt).

4. Über den Stand der Radikalfrage um das Jahr 1850. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts war der Stand der Radikaltheorie von Berzelius in den Hauptzügen der folgende [24]):

1. Gleich wie die anorganischen Verbindungen, bestehen auch die organischen Körper aus einem elektropositiven Radikal und Sauerstoff oder einem anderen elektronegativen Stoff; während aber die Radikale der anorganischen Körper einfach sind, sind die organischen Radikale zusammengesetzt;

2. alle elektronegativen Stoffe, z. B. O, Cl, Br, J, befinden sich daher außerhalb des Radikals;

3. ebenso wie die einfachen Radikale können auch die zusammengesetzten Radikale ein- und mehrwertig sein;

4. indem die zusammengesetzten Radikale die Funktionen der elementaren Radikale übernehmen, kann man sie als organische Elemente, bzw. „zusammengesetzte Metalle" (Ammonium nach Berzelius, Kakodyl nach Bunsen) auffassen;

5. über die wirkliche Existenz der organischen Radikale kann kein Zweifel bestehen (Berzelius, Liebig, Frankland, Kolbe [25]) u. A.), — auch elementare Radikale, wie z. B. Fluor, Calcium als Radikal des Kalks, sind ja

---

[24]) Vgl. a. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie 1848, 1, S. 8ff.

[25]) Vgl. C. Graebe, Geschichte der organ. Chemie 1920, S. 189.

nicht isoliert worden, und trotzdem nimmt man sie als existierend an.

5. Ansichten von Gerhardt und Kekulé, im Gegensatz zu Kolbe, Kopp u. a. Im Gegensatz zu dieser Richtung, welche eine wirkliche Existenz und Isolierbarkeit der Radikale annahm, erstand — namentlich in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts — eine andere Schule der Organiker, welche um Gerhardt und Kekulé sich gruppierten. Gerhardt[26]) betrachtete die Radikale nur als Symbole, die einigermaßen gewisse Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Umwandlung darstellen, und Kekulé[27]) hebt wiederholt hervor: „... ein Radikal ist der bei einer bestimmten Reaktion gerade unangegriffen bleibende Teil . . . je nachdem eine Zersetzung tiefer oder weniger tief eingreift, können verschieden große Radikale angenommen werden." Im Kapitel „Konstitution der Radikale, Natur des Kohlenstoffs" (als „vieratomiges Radikal" betrachtet) sagt er: „Es ist öfter hervorgehoben worden, daß die Radikale nicht an sich enger geschlossene Atomgruppen, sondern nur Aneinanderlagerungen von Atomen sind, die in gewissen Reaktionen sich nicht trennen, in anderen dagegen zerfallen. Es ist von der Natur der einwirkenden Substanz abhängig, ob eine Atomgruppe gerade die Rolle eines sog. Radikals spielt, oder nicht; ob sie ein mehr oder weniger beständiges Radikal ist" (S. 151 f.).

In derselben Abhandlung (S. 147, Fußnote) spricht Kekulé auch von den Konstitutionsformeln im Vergleich zu den rationellen, bzw. Umsetzungsformeln. Daselbst kommt auch der nachher so bedeutsam gewordene Ausdruck „Lagerung der Atome" als Aufgabe der Naturforschung vor.

Der große Einfluß Gerhardts und die Verbreitung seines großen, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt ver-

---

[26]) Lehrbuch der organischen Chemie 1857, 4.

[27]) Kekulé, Lieb. Ann. Chem. 1858, **106**, 146, 150; 1857, **104**, 143.

faßten „Handbuches" rechtfertigen ein längeres Verweilen bei seiner Ansicht.

Gerhardt[28]) sagt: „Radikale oder Rückstände nenne ich die Elemente aller Körper, welche durch eine doppelte Zersetzung in andere umgewandelt werden können oder durch ähnliche Prozesse in dieselben eintreten können" . . . „ich nehme den Ausdruck Radikal im Sinne der Beziehung, und nicht in dem eines isolierbaren oder isolierten Körpers" („J'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps qui peuvent être . . . transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition . . . je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé"). Weiter folgerte Gerhardt: „Das Chlor ist daher das Chlorür des Radikals Chlor mit demselben Rechte, wie das Benzoylchlorid das Chlorür des Radikals Benzoyl ist . . . Zur Vergleichung der Radikale unter sich schlage ich vor, sie sämtlich auf das Radikal Wasserstoff zu beziehen und nenne sie hiernach ein-, zwei- und dreiatomige . . ., je nach der Quantität Wasserstoff, den sie in dem Typus Wasser usw. zu ersetzen vermögen." Wenn ein Element zwei oder mehrere der doppelten Zersetzung fähige Oxyde bildet, und man betrachtet dieses Element als Radikal, z. B. Quecksilber, so gibt es davon zwei Radikale, deren eines in den Mercuro-, deren anderes in den Mercurisalzen vorkommt. (Vgl. auch über die mehratomigen Radikale Kekulé[29]).) Wie die Wertigkeit der Elementaratome durch die Anzahl der mit ihnen sich verbindenden H-Atome gemessen wird, so wird also auch die Valenz der Radikale in derselben Weise bestimmt. An dem zweiatomigen Radikal SO_2 wies zuerst Williamson[30]) 1851 nach, daß und wie dasselbe in dem verdoppelten Wassertypus zwei Wasserstoffatome

---

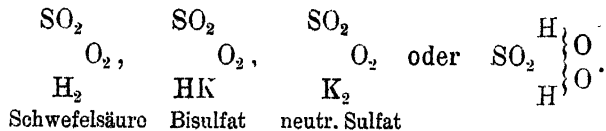
[28]) Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie 1857, 4, 605, 606.

[29]) Kekulé, Lieb. Ann. Chem. 1857, 104, 129.

[30]) Williamson, Chem. Gaz. 1851, 334; Journ. Chem. Soc. 1852, 4, 352.

ersetzen und die Verkettung der beiden Molekeln bewirken kann:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ O_2, \\ H_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} SO_2 \\ O_2, \\ HK \end{matrix} \quad \begin{matrix} SO_2 \\ O_2 \\ K_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad SO_2 \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Schwefelsäure Bisulfat neutr. Sulfat

Ebenso ist CO zweiatomig und 2 Wasserstoffatomen äquivalent.

Daß dieselbe Funktion der Verkettung, bzw. Erhaltung des Typus auch den mehratomigen Elementen zukommt, zeigte Williamson[31]).

Zur äußeren Charakterisierung der Wertigkeit der Elemente machte dann W. Odling[32]) einen Vorschlag, der bald auch für die Radikale in Gebrauch kam (und nachher in anderer Weise bei den Ionen wiederkehrte): z. B. einwertig Cl′, zweiwertig O″, dreiwertig N‴ usw.

H. Kolbe, der unnachgiebig die Ansichten aus der klassischen Periode eines Berzelius bis an sein Lebensende gelehrt und verteidigt hat, faßte 1883[33]) den Stand der Radikalfrage in folgende Worte zusammen: „. . . Vor etwa 60 Jahren sprach Berzelius den Satz aus, daß die organischen Verbindungen von den anorganischen sich darin unterscheiden, daß letztere einfache elementare, jene aber zusammengesetzte Radikale enthalten, und bezeichnete darnach die anorganische Chemie als die Chemie der einfachen, die organische als die Chemie der zusammengesetzten Radikale. Man erkannte später, daß auch anorganische Verbindungen zusammengesetzte Radikale enthalten, so die Schwefelsäure das Radikal Sulfuryl: SO_2, die Kohlensäure das Radikal Carbonyl: CO, die Oxalsäure das Radikal Carboxyl: COOH, die Unterschwefelsäure das Radikal: Sulfoxyl SO_3H, das Uranchlorid das Radikal Uranyl: UO_2 usf. Damit wurde jene Unterscheidung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen hin-

[31]) Williamson, Lieb. Ann. Chem. 1854, 91, 221.

[32]) Odling, Journ. Chem. Soc. 1854, 7, 1.

[33]) Kurzes Lehrbuch d. Chemie, II. Teil: Organische Chemie, 1883, S. 10 f.

fällig, nicht aber zugleich auch die von Berzelius begründete und später weiter ausgebildete sogenannte Radikaltheorie, so stark auch daran zu rütteln versucht worden ist . . . Radikale nennen wir chemisch ungesättigte Stoffe, welche mit anderen sich zu chemischen Verbindungen vereinigen. Die einfachsten Radikale sind die elementaren Atome. Wir kennen dieselben bekanntlich im freien Zustande mit wenigen Ausnahmen (Quecksilber) nicht, sondern nur die molekularen Verbindungen derselben untereinander. Ebensowenig sind die freien Atome der meisten zusammengesetzten ungesättigten Stoffe (Radikale) bekannt. Das Methyl der Methylverbindungen ist aus vielen der letzteren isolierbar, aber im Augenblicke des Freiwerdens verbinden sich immer zwei Atome desselben zu dem Doppelatom, Molekül, Methyl, geradeso wie der freie Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff besteht. Wie beim Quecksilber Atom- und Molekulargewicht zusammenfallen, so gibt es auch zusammengesetzte anorganische wie organische Stoffe, welche so, wie wir sie im freien Zustande kennen, als Radikale chemische Verbindungen eingehen. Dahin gehört das Kohlenoxyd: CO, Radikal der Kohlensäure und des Kohlenoxychlorids, die schweflige Säure: SO_2, Radikal der Schwefelsäure und des Schwefelsäurechlorids, ferner das Äthylen: C_2H_4, Radikal des Äthylenchlorids $C_2H_4Cl_2$ u. a. m. . . ."

Eine vermittelnde Stellung zwischen beiden Richtungen nimmt der hervorragende Physikochemiker H. Kopp ein. Herm. Kopp[34]) läßt die Möglichkeit einer Vergleichung von . . . „Atomgruppen oder zusammengesetzten Radikalen mit unzerlegbaren Körpern" offen. Indem er theoretisch die Zerlegbarkeit der sog. Elemente (auch der Metalle) zuläßt, hebt er hervor, daß bei den Umsetzungsformeln die unzerlegbaren Elemente neben den nur formal anzunehmenden Radikalen die gleiche Rolle spielen — theoretisch er-

[34]) Theoret. Chemie 1863, 339.

scheinen (nach Kopp) beide zerlegbar, in den chemischen Funktionen sind sie gegenseitig vertretbar, nur der Grad der Beständigkeit scheidet die Radikale von den Elementen. In gleichem Sinne äußert sich gleichzeitig auch ein anderer hervorragender Physikochemiker, nämlich D. Mendelejeff, indem er in seinem Lehrbuch der organischen Chemie[35]) die organischen Gruppen als zusammengesetzte Radikale neben den einfachen Radikalen („wie man richtiger die Elemente nennt") behandelt, Chlor als das Radikal der unterchlorigen Säure betrachtet, durch metaleptischen Ersatz des Radikals Wasserstoff, z. B. in der Essigsäure, zu den wesensähnlichen Halogenderivaten gelangt usw.

6. Radikale in der anorganischen Chemie. Gab es nur in der organischen Chemie zusammengesetzte Radikale, oder besaß auch die anorganische Chemie solche? Während in der organischen Chemie die Auffassung von den Radikalen in der geschilderten, nicht immer friedlichen Weise sich entwickelte, vollzog sich auf dem Gebiete der anorganischen Verbindungen diese Entwickelung nahezu unbemerkt und unbeanstandet. Im Laufe des Ausbaues der anorganischen Chemie fand man eine zunehmende Zahl solcher Atomgruppen, die unverändert bei vielen chemischen Umsetzungen wiederkehren, bzw. von einer chemischen Verbindung in eine andere als Ganzes übergeführt werden konnten. Es sei nur an das Ammoniumradikal NH_4 und den Aminrest NH_2 erinnert; das klassische Beispiel des Cyans oder Nitrils CN haben wir oben angeführt. Dem Ammonium schlossen sich die alkylierten Ammoniumradikale an, ebenso das Phosphonium PH_4 und PR_4, Arsoniumradikal AsR_4, Sulfoniumradikale SR_3 usw. Aus den Säurehydraten gelangte man durch die (formale) Wegnahme der Hydroxylreste OH zu den Säureresten oder -radikalen: CO (H_2CO_3), SO_2 (SO_4H_2), PO (H_3PO_4) und PO_2 (aus HPO_3), ClO ($HClO_2$), ClO_2 ($HClO_3$), NO_2

[35]) St. Petersb., 1863 (Russisch), XVI und 38.

(HNO_3), NO (HNO_2) usw. Die Borsäure HBO_2 gab das Radikal Boryl BO, Wismut—Bismutyl BiO_2, Antimon lieferte das Radikal Antimonyl SbO, Vanadium—Vanadyl VO, Uran—Uranyl UO_2 usw.

7. Die Lehre von den Radikalen gegen Ende des 19. Jahrhunderts. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts nahm das Interesse der chemischen Forschung neue Richtungen an. Die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs (Couper, Kolbe, Kekulé 1857), das Benzolproblem Kekulés (1865) und die sich überstürzenden Synthesen ganz neuer organischer Körper ließen die früheren Streitfragen allmählich abklingen. Die anorganische Chemie erhielt ebenfalls neue Impulse durch das periodische System der Elemente von L. Meyer und D. Mendelejeff (1869). Und so gelangte man nach und nach in der organischen und anorganischen Chemie zu einer formalen Behandlung der Lehre von den Radikalen; je mehr man davon abstand, sie im freien Zustande zu erfassen, um so mehr erwiesen sie sich als nützlich in der Wechselbeziehung der organischen Verbindungen und bei der Lösung von Konstitutionsfragen. Hierbei galt als Radikal jeder Rest einer Verbindung, der bei den chemischen Umwandlungen dieser Verbindung ungeändert blieb oder sich in verwandten Verbindungen wiederfand, d. h. man kehrte zu Gerhardts und Kekulés Auffassung zurück.

Wohl wurden noch vereinzelte Versuche gemacht, die freien Radikale zu isolieren, sie verliefen aber resultatlos. So hatte A. Butlerow[36]) vergeblich aus Methylenjodid + Metall das freie Radikal Methylen CH_2 darzustellen versucht, er erhielt nur das bimolekulare Produkt $(CH_2)_2 = C_2H_4$ (Äthylen).

Als die Ansicht der maßgebenden chemischen Kreise gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts darf man wohl

[36]) A. Butlerow, Lieb. Ann. Chem. 1859, **111**, 242; 1861, **120**, 356.

das hinstellen, was R. Fittig[37]) sagt: „Die Erfahrung hat gezeigt, daß von den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in isoliertem Zustande nur solche existieren können, bei denen zwei, vier oder überhaupt eine gerade Anzahl von Valenzen ungesättigt sind. Versucht man Atomgruppen zu isolieren, bei denen eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffvalenzen unausgeglichen ist, so verbinden sich immer mehrere, in der Regel zwei davon miteinander zu einem komplizierter zusammengesetzten Molekül. So entsteht bei Einwirkung von Metallen aus Chlormethyl CH_3Cl das gesättigte Molekül C_2H_6 (Äthan CH_3—CH_3), aus dem Jodallyl C_3H_5J das ungesättigte Molekül C_6H_{10} (Diallyl). Es ist jedoch fraglich, ob, mit Ausnahme des Kohlenoxyds CO, wirklich ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existenzfähig sind."

8. Der Radikalbegriff im Zusammenhang mit der Lehre von der Dissoziation gelöster Stoffe. Freie Radikale mit beschränkter Lebensdauer und im Gleichgewicht mit den nichtdissoziierten Molekeln; Ionen. Der Begriff der freien, wirklich existierenden organischen Radikale schien hiernach sich überlebt zu haben, nachdem der Radikalbegriff überhaupt nur noch einen formalen Sinn angenommen hatte. Doch es schien nur so, — er fiel nicht ab, „welken Blättern" gleich (um die eingangs erwähnten Worte Nernsts zu gebrauchen), sondern wurde in neuer Gestalt zu einer neuen Entwicklung gebracht. Diese Umformung und Wiederbelebung des Begriffs ging von den Lösungen aus, und zwar war sie ursächlich mit der neuen Erkenntnis der in den Lösungen sich vollziehenden Dissoziation der Stoffe verknüpft. Zwei getrennte Arbeitsgebiete führten zu der Annahme solcher Dissoziationen der gelösten (flüssigen) Stoffe. Das eine war das Studium der Umsetzungen und Gleichgewichtszustände organischer Verbindungen und schuf die Vorstellung von der Dis-

[37]) Wöhler-Fittig, Grundriß der organ. Chemie 1887, 11. Aufl., S. 3 f.

(HNO_3), NO (HNO_2) usw. Die Borsäure HBO_2 gab das Radikal Boryl BO, Wismut—Bismutyl BiO_2, Antimon lieferte das Radikal Antimonyl SbO, Vanadium—Vanadyl VO, Uran—Uranyl UO_2 usw.

7. Die Lehre von den Radikalen gegen Ende des 19. Jahrhunderts. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts nahm das Interesse der chemischen Forschung neue Richtungen an. Die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs (Couper, Kolbe, Kekulé 1857), das Benzolproblem Kekulés (1865) und die sich überstürzenden Synthesen ganz neuer organischer Körper ließen die früheren Streitfragen allmählich abklingen. Die anorganische Chemie erhielt ebenfalls neue Impulse durch das periodische System der Elemente von L. Meyer und D. Mendelejeff (1869). Und so gelangte man nach und nach in der organischen und anorganischen Chemie zu einer formalen Behandlung der Lehre von den Radikalen; je mehr man davon abstand, sie im freien Zustande zu erfassen, um so mehr erwiesen sie sich als nützlich in der Wechselbeziehung der organischen Verbindungen und bei der Lösung von Konstitutionsfragen. Hierbei galt als Radikal jeder Rest einer Verbindung, der bei den chemischen Umwandlungen dieser Verbindung ungeändert blieb oder sich in verwandten Verbindungen wiederfand, d. h. man kehrte zu Gerhardts und Kekulés Auffassung zurück.

Wohl wurden noch vereinzelte Versuche gemacht, die freien Radikale zu isolieren, sie verliefen aber resultatlos. So hatte A. Butlerow[36]) vergeblich aus Methylenjodid + Metall das freie Radikal Methylen CH_2 darzustellen versucht, er erhielt nur das bimolekulare Produkt $(CH_2)_2 = C_2H_4$ (Äthylen).

Als die Ansicht der maßgebenden chemischen Kreise gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts darf man wohl

[36]) A. Butlerow. Lieb. Ann. Chem. 1859, 111, 242; 1861, 120, 356.

das hinstellen, was R. Fittig[37]) sagt: „Die Erfahrung hat gezeigt, daß von den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in isoliertem Zustande nur solche existieren können, bei denen zwei, vier oder überhaupt eine gerade Anzahl von Valenzen ungesättigt sind. Versucht man Atomgruppen zu isolieren, bei denen eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffvalenzen unausgeglichen ist, so verbinden sich immer mehrere, in der Regel zwei davon miteinander zu einem komplizierter zusammengesetzten Molekül. So entsteht bei Einwirkung von Metallen aus Chlormethyl CH_3Cl das gesättigte Molekül C_2H_6 (Äthan CH_3—CH_3), aus dem Jodallyl C_3H_5J das ungesättigte Molekül C_6H_{10} (Diallyl). Es ist jedoch fraglich, ob, mit Ausnahme des Kohlenoxyds CO, wirklich ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existenzfähig sind."

8. Der Radikalbegriff im Zusammenhang mit der Lehre von der Dissoziation gelöster Stoffe. Freie Radikale mit beschränkter Lebensdauer und im Gleichgewicht mit den nichtdissoziierten Molekeln; Ionen. Der Begriff der freien, wirklich existierenden organischen Radikale schien hiernach sich überlebt zu haben, nachdem der Radikalbegriff überhaupt nur noch einen formalen Sinn angenommen hatte. Doch es schien nur so, — er fiel nicht ab, „welken Blättern" gleich (um die eingangs erwähnten Worte Nernsts zu gebrauchen), sondern wurde in neuer Gestalt zu einer neuen Entwicklung gebracht. Diese Umformung und Wiederbelebung des Begriffs ging von den Lösungen aus, und zwar war sie ursächlich mit der neuen Erkenntnis der in den Lösungen sich vollziehenden Dissoziation der Stoffe verknüpft. Zwei getrennte Arbeitsgebiete führten zu der Annahme solcher Dissoziationen der gelösten (flüssigen) Stoffe. Das eine war das Studium der Umsetzungen und Gleichgewichtszustände organischer Verbindungen und schuf die Vorstellung von der Dis-

[37]) Wöhler-Fittig, Grundriß der organ. Chemie 1887, 11. Aufl., S. 3 f.

soziation der Moleküle in ungesättigte (elektrisch neutrale) und für kurze Zeiträume frei existierende Radikale, — es ist wesentlich an die Namen eines Williamson, Butlerow, C. Laar und Nef geknüpft. Das andere Arbeitsgebiet betrifft die wässerigen Lösungen hauptsächlich der anorganischen Stoffe („Salze"), und indem es sich über das ganze vorige Jahrhundert erstreckt, findet es seinen Abschluß in der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Sv. Arrhenius (1887): die Salzmolekeln dissoziieren in freie elektrisch geladene Radikale, d. h. in Ionen.

A. Dissoziation der organischen Verbindungen: RS $\rightleftarrows$ R + S. Bekanntlich hat zuerst Williamson[38]) (1851) beim Studium der gemischten Äther sich gegen die Ansicht der Chemiker, daß die Atome in einer Molekel in Ruhe seien, ausgesprochen: „. . . Ich verwerfe diese Hypothese und gründe meine Ansichten auf die breitere Basis der Bewegung der Atome . . . in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung geht ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich . . ." Dieser fortwährende Austausch der Elemente bzw. Radikale setzt naturgemäß voraus, daß solche Radikale in der Lösung frei sind, d. h. daß die gegebenen Verbindungen in solche Radikale und Elemente ununterbrochen dissoziieren. Er nimmt dann auch in Äthylalkohol eine solche Dissoziation in C_2H_5 und OH, bzw. C_2H_5O und H an. Dann war es A. Butlerow[39]), welcher beim Studium der Umsetzungen des tertiären Alkohols Trimethylcarbinol in Gegenwart von Schwefelsäure die Frage des Gleichgewichts in diesem System diskutierte und zu folgendem Schlusse kam: „. . . Man muß sich vorstellen, daß in einer Mischung von tertiärem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure einige Moleküle schon bei gewöhnlicher Tem-

[38]) Williamson, Lieb. Ann. Chem. 1851, 77, 45.

[39]) Butlerow, Lieb. Ann. Chem. 1876, 189, 76; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1877, 9, 68.

peratur dissoziiert sind . . . in der warmen Mischung ist im Gegenteil Gleichgewichtszustand bei viel Kohlenwasserstoff (Isodibutylen) und sehr wenig Alkohol. Man darf aber annehmen, 1. daß in gewissen Fällen die Dissoziationsprodukte, indem sie sich vereinigen, zum Teil nicht die ursprünglichen Moleküle, sondern neue, den ersten isomere Moleküle bilden, und 2., daß die so entstandene isomere Verbindung unter den vorhandenen Versuchsbedingungen selbst eine Dissoziation erleidet und dabei die gleichen Spaltungsprodukte gibt, wie der ursprüngliche Körper . . . Es ist ferner nicht unmöglich, daß ein solcher auf fortdauernden isomeren Umlagerungen beruhender Gleichgewichtszustand stattfinden kann, ohne daß ein vermittelndes Reagens (wie es die Schwefelsäure für einen tertiären Alkohol ist) notwendig wäre. In diesem letzteren Fall wird die Substanz in jedem Augenblick verschiedene Isomere enthalten . . ." Je nach der Natur des betreffenden Körpers kann bald die eine Art von Molekeln sehr wesentlich vorherrschen, oder die Mengen beider Isomeren sind erheblich, der Körper wird daher bei chemischen Reaktionen sich bald im Sinne der einen, bald im Sinne der anderen chemischen Gruppierung verhalten. Als Beispiel solcher Stoffe führt Butlerow Cyansäure, Cyanwasserstoffsäure usw. an. Nach ihm gelangte C. Laar[40]) zu einer im Prinzip gleichen Auffassung, er bezeichnet mit Tautomerie einen solchen Zustand eines gegebenen Stoffes, in welchem der letztere nach seinen Reaktionen mehrere Strukturformeln haben kann, wobei als Grund dieser Erscheinung angenommen wird, daß ein leicht bewegliches Wasserstoffatom fortwährend seinen Platz infolge intramolekularer Atomschwingungen wechselt und daher auch die anderen Atome zum Wechsel ihrer Bindungen veranlaßt. Als Belege führt auch Laar die Cyanverbindungen u. ä. an. Handelt es sich bei C. Laar wesentlich um eine vorübergehende intramolekulare Dissoziation infolge des von ihm angenommenen Wechsels

[40]) C. Laar, Ber. d. chem. Ges. 1885, 18, 648; 1886, 19, 730.

der Bindungszonen, so operiert Butlerow hauptsächlich mit intermolekularen Vorgängen, mit einer Dissoziation, die alle Arten der vorhandenen Molekeln betrifft, und mit einer Assoziation der von verschiedenen Molekeln herrührenden verschiedenartigen Spaltstücke, — augenscheinlich ist die letztere Ansicht weitreichender als die erstere. So entstand ums Jahr 1885/86 in der organischen Chemie der Begriff der Pseudoformen, welcher nachher und in anderer Weise auch auf dem Gebiete der Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze) sich als wertvoll erwiesen hat.

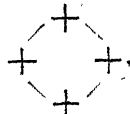
B. Dissoziation gelöster Salze (Elektrolyte): MX $\rightleftarrows$ M (Kation) + X (Anion). Geht man zurück auf die Entstehung des Begriffes der freiwilligen Spaltung der als stabil angesehenen Verbindungen in Bruchstücke und der Wiedervereinigung der letzteren zu den ursprünglichen Verbindungen, damit also auf die Entstehung des Begriffes der ungesättigten freien Reste oder Radikale, die eine mehr oder weniger kurze Existenzdauer haben, so finden wir die Wurzeln dieser Anschauungen schon in den ersten Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrochemie, und zwar viel früher in der Elektrochemie als in der organischen Chemie. In der Folgezeit, beim Studium der Zustandseigenschaften der gelösten Stoffe, gelangten die Forscher von verschiedenen Seiten und in verschiedenen Zeiträumen, meist voneinander unabhängig, zu wesensgleichen Ansichten und bewiesen damit die unverminderte Lebenskraft dieser Idee.

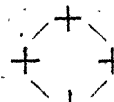
Es war zu Beginn des 19. Jahrhunderts, als die Elektrochemie als ein neuer wissenschaftlicher Zweig entstand und Theod. v. Grotthuß als einer der Pioniere neue Ideen in die Lehre von den Lösungen hineinbrachte. Schon in seiner ersten und bestbekannten Untersuchung vom Jahre 1805 führte er die chemischen Vorgänge auf elektrische Ursachen zurück. Am Schlusse dieser Arbeit: „Die Zersetzung des Wassers und der in ihm gelösten Körper durch galvanische Elektrizität" heißt

es[41]): „.... Vielmehr sind alle (Stoffe) dem gegenseitigen Austausch der Elemente unterworfen, und betrachtet man die wunderbaren Wirkungen der Elektrizität, die oft im geheimen tätig ist, obwohl sie überall verbreitet ist, so kann man nicht umhin, in ihr einen der wirksamsten Antriebe in den großen Verrichtungen der Natur zu sehen“ [41]) (1805). Noch bestimmter heißt es in den „Chemisch-galvanischen Betrachtungen“ (1808):

„Je mehr man die Phänomene der galvanischen Elektrizität mit denen der Chemie vergleicht, desto mehr überzeugt man sich, daß letztere nur Resultate der ersteren, d. h. der elektrischen Spannungen sind, welche die chemisch wirkenden Körper durch gegenseitige Berührung erlangen“ [42]) (1808).

Von dieser Grundvorstellung ausgehend, entwickelt nun Grotthuß 1818 eine Theorie über den flüssigen Zustand, bzw. den Zustand der Molekeln in einer Lösung. Ich zitiere seine eigenen Worte, wobei die hervorgehobenen Stellen von ihm selbst herrühren:

„In der Flüssigkeit selbst muß schon, mittels der darin befindlichen heterogenen Elementarteile, ein beständiger Galvanismus tätig sein, der sich nur deshalb durch keine chemische Erscheinung äußert, weil alle dabei wirksamen elementar-elektrischen Kräfte im Gleichgewicht sind. Dies Gleichgewicht bedarf nur einer Störung, und sogleich tritt der chemische Effekt unfehlbar hervor. ...Da die Elementarteilchen nach allen Seiten polarisch angezogen und abgestoßen werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen elementarpolarischen Zirkel, etwa so ,

[41]) Zitiert nach Ostwalds Klassikern Nr. **152**, S. 12—17.
[42]) Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. **152**, S. 12—17.

vorstellen könnte, in derselben stattfinden" (S. 160 f.). Indem er nun darlegt, daß auch *einfache* Körper flüssig sind, welche scheinbar *keine* heterogenen Bestandteile enthalten, entwickelt er die Ansicht, daß z. B. die Metalle keineswegs aus einfachen Atomen zu bestehen brauchen, indem die Metalle „zum wenigsten +E oder —E chemisch gebunden enthalten" (S. 16).

Des weiteren sagt er nun folgendes: „Wenn wir uns ein Atom (d. h. eine Molekel) Wasser so $\overset{\frown}{+\,-}$ versinnlichen und mit — den Sauerstoff, mit + hingegen den Wasserstoff bezeichnen, so werden wahrscheinlich die Elemente eines zweiten, dem ersten beigefügten Atoms sich nach polarelektrischen Gesetzen, nämlich so $\pm\ \mp$, ordnen. Dies ist aber gerade die Stellung, in welcher ein *immerwährender wechselseitiger Austausch der Elementarteile des Wassers* stattfinden kann, und das kann das *Wesentliche* seiner *Flüssigkeit* bei einer Temperatur sein, welche *hinreicht*, *den erforderlichen Grad polarelektrischer* Spannung zu unterhalten" (S. 161). „Die *Lösung* eines Salzes in Wasser scheint nur *eine Interpolation seiner eigenen Elementarteile in dem unendlich tätigen galvanischen Molekularkreis zu sein. Diejenigen Salze, die dieses Beitrittes unfähig sind, nennen wir unlöslich.* Dieser Beitritt muß ohne Zweifel die galvanische Molekulartätigkeit des Wassers *erhöhen*, und eben dadurch wird seine elektrische *Leitungsfähigkeit* vernichtet" (S. 166). Solches wird durch das Chlornatrium illustriert; wenn man dessen Chlor durch —, dessen Natrium durch + bezeichnet, so wird eine Molekel des Salzes mit einer Wassermolekel „sich auf folgende Weise zusammenstellen: $\mp\ \pm$; dadurch aber entsteht wieder ... eine kreisförmige *galvanische* Molekularbewegung." Schließlich unterscheidet *Grotthuß* folgendermaßen „Lösung" und „Auflösung" (S. 167). „Lösung und

Auflösung sind meines Erachtens insofern voneinander verschieden, als erstere das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen bezeichnet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität nicht in den ursprünglichen flüssigen und festen trennbar ist (z. B. Salz in Wasser gelöst), letztere dagegen das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen andeutet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität in seine Elemente zerlegbar ist (z. B. Säure und Base)."

Diese Ansichten sind von unzweifelhafter Originalität; leider sind sie bisher nicht genügend beachtet worden. Zu allererst müssen wir feststellen, daß sie verschieden sind von der im Jahre 1805 in seiner berühmt gewordenen Untersuchung aufgestellten Theorie der elektrolytischen Zersetzung des Wassers. Grotthuß selbst unterscheidet sie, indem er von der letzteren sagt: „Diese Theorie gründet sich auf den durch die galvanische Elektrizität selbst bedingten molekularelektrischen Austausch der galvanisierten Reihe von Wasseratomen, die sich zwischen beiden Polen befinden" (l. c. S. 186). Die andere Hypothese datiert aber vom Jahre 1818 und behauptet, „daß in dem flüssigen Wasser ein beständiger molekular-polarischer Austausch in sich selbst stattfinde" (l. c. S. 187).

Den oben kurz geschilderten Ansichten müssen wir einige Bemerkungen widmen. Wenn wir, von dem heutigen Standpunkt der Chemie rückwärts schauend, dieselben interpretieren dürfen, so müssen wir zugeben, daß sie bestimmt formulierte Vorläufer unserer modernen molekularkinetischen und elektrolytischen Theorien bilden. Erstens nimmt Grotthuß an, daß in einer Flüssigkeit, z. B. dem Wasser, die Molekeln im Zustande eines beständigen Zerfalles und einer Wiedervereinigung sich befinden, oder daß zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der verschiedenen Wassermolekeln „ein immerwährender wechselseitiger Austausch" Platz greift. Dies ist

aber nichts anderes, als die Grundidee der berühmten Ätherbildungstheorie Williamsons vom Jahre 1851 [43]) (vgl. o. S. 22). Zum Vergleiche setze ich folgendes Beispiel dieses Forschers hierher: „... Angenommen, z. B. ein Gefäß mit Salzsäure würde durch eine große Zahl von Molekeln von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, daß jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben einem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern daß ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet." — Zweitens: Dieser Zerfall der Molekeln in die Elementarbestandteile, also etwa der Wassermolekeln, sowie der Molekeln des im Wasser gelösten Kochsalzes, findet statt bereits vor aller Wirkung eines elektrischen Stromes „In der Flüssigkeit selbst muß schon mittels der darin befindlichen heterogenen Elementarteile (also der H- und O-Atome, sowie der Na- und Cl-Atome) ein beständiger Galvanismus tätig sein," so heißt es bei Grotthuß: Diese Zerfallsprodukte sind polarelektrisch geladen, d. h. wir müssen hier einen elektrolytischen Zerfall ohne vorherige Stromwirkung, eine freiwillige Dissoziation in Ionen annehmen. „Da die Elementarteilchen ... von den zunächst liegenden Elementarteilchen nach allen Seiten polarisch angezogen und abgestoßen werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen elementarpolarischen Zirkel,

etwa so: + ⟨ + / + + \ ⟩ sich vorstellen könnte, in derselben stattfinden." Dieses Bild erinnert an dasjenige, welches der Begründer der modernen Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Arrhenius (1884) [44]) gebraucht. Der Elektrolyt

[43]) Williamson, Lieb. Ann. Chem. 1851, 77, S. 45.

[44]) Arrhenius, vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 160, S. 63.

ist in die beiden Ionen zerfallen, auch wenn kein Strom die Lösung durchfließt; das Kation einer Molekel vereinigt sich mit dem Anion einer anderen, das Kation dieser mit dem Anion einer dritten u. s. f., und der Prozeß wird nicht eher aufhören, bis nicht das Kation der letzten Molekel mit dem Anion der ersten Molekel sich vereinigt hat: „In einem Elektrolyten finden beständig Kreisströme statt".

Diese Ansichten Th. v. Grotthuß' blieben unwirksam, oder wir kommen der Wahrheit näher, wenn wir sagen, sie fanden kein Verständnis und blieben nahezu unbekannt. Erst nach zwei Jahrzehnten treffen wir bei einem hervorragenden Chemiker Ansichten, die einem freiwilligen Zerfall der Molekeln das Wort reden.

Gay-Lussac[45]) war bei der Betrachtung der Reaktionen in einer Lösung, die mehrere Salze nebeneinander enthält, zu der Ansicht gelangt, daß die Säuren und Basen (im heutigen Sinn: Säure- und Basenionen) in jeder möglichen Weise miteinander verbunden sein müssen. Daß nach Berthollets Theorie unter den möglichen Verbindungen mit Vorliebe die unlöslichen und die flüchtigen sich bilden, ist noch keine Erklärung für die Ursache ihrer Bildung. Er sagt daher: „Man kann diesen verschiedenen Ursachen der Trennung (Unlöslichkeit und Flüchtigkeit) nicht genügen, außer durch die Annahme, daß im Augenblick der Vermischung, vor aller Abscheidung ein wirkliches Durcheinander zwischen Basen und Säuren stattfindet, d. h. daß die Säuren sich mit jeder beliebigen Base verbinden und umgekehrt..." Diese Grundlage seiner Betrachtung nennt Gay-Lussac das Prinzip der „Äquipollenz".

Daß diese Auffassungen keineswegs vergessen wurden, sondern gerade in dem Verhalten der Salze beim Durchgang des elektrischen Stromes eine Bestätigung erfuhren, beweist Hittorf, der auf sie zurückgreift. War Gay-Lussac durch das Verhalten der Salze bzw. Säuren und Basen zu seiner Theorie geführt worden, so gelangte Williamson

---

[45]) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 1839, **70**, 407.

zu einer ähnlichen Auffassung beim Studium der Endprodukte organischer Körper. Bekanntlich war Williamson[46]) im Jahre 1851 bei der Ätherbildung bzw. der Darstellung der Äther mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen zu der Ansicht gelangt, daß „...in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht" (s. a. oben S. 28). ... „Die Chemiker haben mit der Änderung der atomistischen Theorie in den letzten Jahren eine unsichere und, wie ich glaube, unbegründete Hypothese verknüpft, nämlich die, daß die Atome im Zustande der Ruhe seien. Ich verwerfe diese Hypothese und gründe meine Ansichten auf die breitere Basis der Bewegung der Atome".

Der nächste Vorstoß ging von seiten der Physiker aus, und zwar unabhängig von den Vorläufern im Lager der Chemiker.

In seiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" (1857), hatte R. Clausius die Ansicht ausgesprochen, daß in Flüssigkeiten die Molekeln nicht bestimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie nur oszillieren, sondern daß ihre Bewegungen so lebhaft sind, daß sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen zueinander kommen und sich unregelmäßig durcheinander bewegen. In einer weiteren Untersuchung[47]) geht nun Clausius auf die Wirkung des elektrischen Stromes ein: Die Molekeln eines Elektrolyten (Gesamtmoleküle) werden durch den elektrischen Strom in zwei Bestandteile (Teilmoleküle) zerlegt. Die erste Wirkung des Stromes wird nun darin bestehen, alle Moleküle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt elektrischen Bestandteile jedes Gesamtmoleküls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden. Alsdann würde die Kraft die zu einem Gesamtmolekül vereinigten Teilmoleküle zu trennen und nach den entgegengesetzten

[46]) Williamson, Lieb. Ann. Chem. 1851, 77, S. 45.
[47]) Pogg. Ann. 1857, 101, 338.

Richtungen zu bewegen suchen. Um diese Trennung der miteinander verbundenen Teilmoleküle zu bewirken, muß eine Kraft von bestimmter Stärke angreifen. Hieraus folgt, daß, „so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Moleküle stattfinden könne, daß dagegen, wenn die Kraft zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Moleküle mit einem Male zersetzt werden müssen . . .“ Dieser Schluß widerspricht aber der Erfahrung vollkommen, da schon die geringste Kraft einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom bewirkt, und da die Intensität dieses Stromes nach dem Ohmschen Gesetz proportional der Kraft wächst. „Demnach muß die obige Annahme, daß die Teilmoleküle eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sind und diese eine bestimmte regelmäßige Anordnung haben, unrichtig sein . . .“ Hieraus ist ersichtlich, daß „. . . der Einfluß, welchen die elektrische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmäßigen Zersetzungen und Bewegungen der Moleküle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern daß schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben einwirken ... muß“. Verglichen mit der Grotthußschen Theorie (1805—1808), liegt der Unterschied darin, daß diese annahm, die Bewegung werde erst durch die elektrische Kraft hervorgerufen und finde nur nach zwei bestimmten Richtungen statt, indem die Zersetzungen regelmäßig von Molekel zu Molekel fortschreiten, während nach Clausius die schon vorhandenen Bewegungen nur geändert werden, und zwar nicht regelmäßig, sondern nur so, daß in der noch immer großen Mannigfaltigkeit von Bewegungen die beiden bestimmten Richtungen vorherrschen. Den Gegensatz zwischen Williamsons und seiner Theorie erblickt Clausius darin, daß dort von einem fortwährenden

Wechsel (z. B. in HCl) eines Wasserstoffatoms mit ande[r]
Wasserstoffatomen die Rede ist, während nach dieser es z[u]
Erklärung der Elektrizitätsleitung genügt, wenn bei de[n]
Zusammenstößen der Gesamtmoleküle „hin und wiede[r]
und vielleicht verhältnismäßig selten ei[n]
Austausch der Teilmoleküle stattfindet
(Clausius). — Der Chemiker Williamson ging als
weit radikaler vor und stand unserer Zeit viel näher, wen[n]
er einen unaufhörlichen und unbegrenzten Austausch de[r]
Ionen annahm, — der Schöpfer der kinetischen Gas-
theorie, Clausius, welcher gerade für die Molekeln
eine lebhafte Bewegung einführte und ihnen immer neue
Lagen zueinander anwies, nahm aus Rücksicht für die Chemiker nur einen geringen Betrag dieses Ionenzerfalles an.

Die elektrolytische Dissoziationstheorie von Clausius hat drei Jahrzehnte hindurch die Elektrochemie beherrscht. Nicht, daß sie in diesem Zeitraum die Chemiker immer befriedigt hätte, nicht daß die Einschränkung, die Clausius für ratsam gehalten, den Erscheinungen auf chemischem Gebiet durchweg gerecht geworden wäre.

Kurz nach der Veröffentlichung der Theorie von Williamson und Clausius schrieb auch W. Hittorf (mit Bezugnahme auf die letztere Theorie) bei der Erörterung seiner Überführungsmessungen folgende denkwürdigen Sätze nieder[48]: „. . . Das Faradaysche Gesetz, welches für die schwächsten Ströme sich als gültig erwiesen, tritt in Widerspruch mit den Vorstellungen der heutigen Chemie über die Beschaffenheit eines flüssigen zusammengesetzten Körpers. Die Ionen eines Elektrolyten können nicht in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sein und diese in bestimmter regelmäßiger Anordnung bestehen" (1858). W. Ostwald[49] bemerkt hierzu mit Recht, daß, falls Hittorf diesen Gedanken weiter verfolgt hätte,

---

[48]) Hittorf, Pogg. Ann. 1858, **103**, 54.
[49]) Elektrochemie 1896, 861.

er vielleicht schon dreißig Jahre früher auf die Dissoziationstheorie der Elektrolyte gelangt wäre.

Der Gedanke eines besonderen Zustandes der Elektrolyte beschäftigt Hittorf noch besonders in seiner dritten Arbeit[50]) vom Jahre 1859: „Eigentümliche Verhältnisse, welche uns jetzt ebenso unbekannt sind, wie das Wesen der Elektrizität und des chemischen Prozesses, werden in der Konstitution der Elektrolyte obwalten und den übrigen Verbindungen fehlen." — „Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektrizität den Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich konstituierte Körper zeigen . . . ." „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandteilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molekularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen." Und zu der Frage der Leitfähigkeit selbst bzw. der Widerstände sagt er folgendes:

„Die Leitungswiderstände der Elektrolyte werden in entgegengesetzter Weise, wie diejenigen der Metalle, von der Wärme verändert. Sie erscheinen sämtlich kleiner in höherer Temperatur und weisen dadurch auf eine Erleichterung des Austausches hin." . . . „Der Widerstand der Lösungen muß nicht allein von der Natur des Salzes, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie von der Konzentration abhängen." . . . „Das Studium der Leitungswiderstände halte ich für ein großes Bedürfnis der Chemie; wir gewinnen dadurch ein Maß für die Spaltbarkeit der verschiedenen Salze, für ihre basischen und

[50]) Hittorf, Pogg. Ann. 1859, **106**, 337.

sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen" ... „tritt die Zersetzung der flüssigen Verbindungen unter solchen Verhältnissen ein, wo die Bestandteile nicht die Eigenschaften des isolierten Zustandes annehmen, so ist die Zersetzbarkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit proportional und steht in gar keiner Beziehung zur Verbindungswärme."

Wenn man sich vergegenwärtigt, welches bescheidene experimentelle Material über das elektrische Leitungsvermögen überhaupt einem Hittorf im Jahre 1859 zur Verfügung stand, so kann man nicht nur die kühnen Verallgemeinerungen, sondern noch mehr die Treffsicherheit derselben bewundern.

In seiner Schlußarbeit [51]) vom Jahre 1878 verwirft Hittorf die Annahme vieler Chemiker, „daß der chemische Prozeß ein Anziehungsphänomen im Sinne des großen Newton sei" und sagt: „Längst waren vorurteilsfreie Chemiker, wie Gay-Lussac (s. o.), Williamson (s. o.) zur Einsicht gekommen, daß dieser Austausch der Salze nicht als Wahlverwandtschaft gedacht werden kann, sondern daß Salze diejenigen chemischen Verbindungen sind, welche ununterbrochen ihre Bestandteile gegeneinander austauschen, und dadurch von den anderen Verbindungen, welche zur Zersetzung noch besserer Bedingungen bedürfen, unterscheiden."

Daneben müssen wir der Untersuchungen von C. Alph. Valson (1870) [52]) über die Capillarität und die Dichte äquivalenter verdünnter wässeriger Salzlösungen besonders gedenken: die spezifischen Gewichte und die Capillarität ergaben sich als additive Eigenschaften, als Summe zweier Konstanten, von denen die eine dem Säure-,

[51]) Hittorf, Wiedem. Ann. 1878, **4**, 374.
[52]) Valson, Compt. rend. 1871, **73**, 44; 1873, **77**, 806.

die andere dem Metallradikal zukommt. Die beiden Bestandteile oder „Radikale“ (heute sagen wir Ionen) der Salzmolekeln können daher betrachtet werden „comme parvenues à l'état de liberté“; dies gilt jedoch nur für „un milieu dissolvant suffisamment étendu“. Weiter sagt Valson: „Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans des phénomènes de dissociation signalés par M. Henri Sainte-Claire Déville.“

Beim Studium der Wärme- und Dichteverschiebungen beim Lösen von Salzen in Wasser gelangen Favre und Valson[53]) wiederum zu demselben Ergebnis. Sie sagen: „En présence des résultats inscrits ..., n'est on pas autorisé à se démander si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproque, qu' il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif? ...“ „La dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque ...“ „C'est la conséquence à laquelle nous avons été le plus souvent amenés dans le cours de nos recherches sans entrer dans plus de détails, nous nous contenterons de rappeler sommairement ce que nous avons dejà dit sur la thermoneutralité, sur les modules des densités..., et enfin sur les modules de coercition.“

Um dieselbe Zeit waren noch andere bedeutsame Beobachtungen über den additiven Charakter der Eigenschaften von Salzen gemacht, wobei wiederum die sehr verdünnten Lösungen einen besonderen Zustand darstellten. Wenn einst Biot aus dem Drehungsvermögen gelöster aktiver Stoffe auf die Bildung von Molekularverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Solvens geschlossen hatte, so ließ sich umgekehrt aus den Untersuchungen von

---

[53]) Compt. rend. 1872, 75, 1004; s. a. Person, Ann. chim. phys. 1851 (3), 13, S. 448.

sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen" ... „tritt die Zersetzung der flüssigen Verbindungen unter solchen Verhältnissen ein, wo die Bestandteile nicht die Eigenschaften des isolierten Zustandes annehmen, so ist die Zersetzbarkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit proportional und steht in gar keiner Beziehung zur Verbindungswärme."

Wenn man sich vergegenwärtigt, welches bescheidene experimentelle Material über das elektrische Leitungsvermögen überhaupt einem Hittorf im Jahre 1859 zur Verfügung stand, so kann man nicht nur die kühnen Verallgemeinerungen, sondern noch mehr die Treffsicherheit derselben bewundern.

In seiner Schlußarbeit[51]) vom Jahre 1878 verwirft Hittorf die Annahme vieler Chemiker, „daß der chemische Prozeß ein Anziehungsphänomen im Sinne des großen Newton sei" und sagt: „Längst waren vorurteilsfreie Chemiker, wie Gay-Lussac (s. o.), Williamson (s. o.) zur Einsicht gekommen, daß dieser Austausch der Salze nicht als Wahlverwandtschaft gedacht werden kann, sondern daß Salze diejenigen chemischen Verbindungen sind, welche ununterbrochen ihre Bestandteile gegeneinander austauschen, und dadurch von den anderen Verbindungen, welche zur Zersetzung noch besserer Bedingungen bedürfen, unterscheiden."

Daneben müssen wir der Untersuchungen von C. Alph. Valson (1870)[52]) über die Capillarität und die Dichte äquivalenter verdünnter wässeriger Salzlösungen besonders gedenken: die spezifischen Gewichte und die Capillarität ergaben sich als additive Eigenschaften, als Summe zweier Konstanten, von denen die eine dem Säure-,

[51]) Hittorf, Wiedem. Ann. 1878, 4, 374.

[52]) Valson, Compt. rend. 1871, 73, 44; 1873, 77, 806.

die andere dem Metallradikal zukommt. Die beiden Bestandteile oder „Radikale" (heute sagen wir Ionen) der Salzmolekeln können daher betrachtet werden „comme parvenues à l'état de liberté"; dies gilt jedoch nur für „un milieu dissolvant suffisamment étendu". Weiter sagt Valson: „Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans des phénomènes de dissociation signalés par M. Henri Sainte-Claire Déville."

Beim Studium der Wärme- und Dichteverschiebungen beim Lösen von Salzen in Wasser gelangen Favre und Valson[53]) wiederum zu demselben Ergebnis. Sie sagen: „En présence des résultats inscrits ..., n'est on pas autorisé à se démander si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproque, qu' il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif? ..." „La dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque ..." „C'est la conséquence à laquelle nous avons été le plus souvent amenés dans le cours de nos recherches sans entrer dans plus de détails, nous nous contenterons de rappeler sommairement ce que nous avons dejà dit sur la thermoneutralité, sur les modules des densités..., et enfin sur les modules de coercition."

Um dieselbe Zeit waren noch andere bedeutsame Beobachtungen über den additiven Charakter der Eigenschaften von Salzen gemacht, wobei wiederum die sehr verdünnten Lösungen einen besonderen Zustand darstellten. Wenn einst Biot aus dem Drehungsvermögen gelöster aktiver Stoffe auf die Bildung von Molekularverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Solvens geschlossen hatte, so ließ sich umgekehrt aus den Untersuchungen von

---

[53]) Compt. rend. 1872, 75, 1004; s. a. Person, Ann. chim. phys. 1851 (3), 13, S. 448.

Landolt (1873)[54]) und Oudemans jr.[55]) an den gelösten Salzen aktiver Alkaloidbasen und aktiver Säuren schließen, daß die optisch aktiven Radikale in der Lösung gleichsam unabhängig existieren, da in genügend verdünnten Lösungen Salze einer aktiven Säure mit verschiedenen inaktiven Basen, bzw. einer aktiven Base mit verschiedenen inaktiven Säuren bei äquivalenter Konzentration gleiches Drehungsvermögen zeigen, unabhängig von der Natur des optisch inaktiven Radikals. Des weiteren hatte F. Kohlrausch (1879) auf dem Gebiete der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen das Gesetz von der „unabhängigen Beweglichkeit der Ionen" entdeckt: das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten (Salzes) ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten beider Ionen.

Chronologisch schließen wir hier Helmholtz an. Die Zersetzung des Elektrolyten durch ganz schwache Ströme hat auch Helmholtz[56]) untersucht und daraus gefolgert, „. . . daß der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte". Hört die Anziehung der Elektroden auf die Ionen zu wirken auf, so werden sie ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung wieder zu Molekeln vereinigt.

Ein anderes Gebiet stellt das Lichtbrechungsvermögen dar. Wir verweisen auf die Untersuchungen von Gladstone[57]) und Kanonnikoff[58]) über das spezifische Lichtbrechungsvermögen wässeriger Salzlösungen; der erstere Forscher schloß aus seinen Messungen, daß die

---

[54]) Landolt, Ber. d. chem. Ges. 1873, **6**, S. 1073.

[55]) Oudemans jr., Ann. Chem. 1876, **182**, 33; 1879, **187**, 48; 1881, **209**, 38; Rec. Trav. chim. de Pays-Bas 1885, **4**, 166.

[56]) Wiedem. Ann. 1880, **11**, 737.

[57]) Gladstone, Phil. Trans. 1868; s. a. Phil. Mag. 1868 (4), **36**, 313.

[58]) Kanonnikoff, Journ. prakt. Chem. 1885 (2), **31**, 321, 339.

Zahlen für die Lichtbrechung eines Salzes in Lösung „are made up of two components, the one depending on the metal, the other on the substance combined with it.“. Das Lichtbrechungsvermögen ist also eine additive Eigenschaft. Zu analogen Schlüssen gelangte seinerseits H. de Vries beim Studium der „osmotischen Kraft verdünnter Lösungen“; er sagt: „Pour les sels examinés, le coefficient isotonique est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes“ [59]). Alsdann wollen wir noch der wenig beachteten Worte Jul. Thomsens gedenken, mit denen er den ersten Band seines großen Werkes „Thermochemische Untersuchungen“ abschließt; er kommt zu dem Schluß, „daß die wässerigen Lösungen der Körper dieselben in einem Zustande enthalten, der ebenso wie der gasförmige Zustand die physikalischen Eigenschaften der Körper in der einfachsten Art erkennen läßt und eine unmittelbare Vergleichung derselben gestattet“ [60]).

Ein vergessener Pionier ist auch N. Kajander [61]). Bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit des Magnesiums in anorganischen und organischen Säuren bestimmt er die Reaktionsgeschwindigkeit (in Abhängigkeit von der Natur der Säuren, des Mediums, der anwesenden Neutralsalze, der Temperatur usw.), er findet einen Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit, und um eine Deutung zu geben, sagt er: „Viele Tatsachen sprechen dafür, daß zwischen den Molekeln vieler gelöster Stoffe ein ständiger Austausch ihrer Bestandteile stattfindet.... Nehmen wir weiter an, daß in einem bestimmten Volumen der gelösten Flüssigkeit die Menge derjenigen Molekeln, welche die Fähigkeit des Austausches erlangt haben (wir wollen sie geöffnete Molekeln nennen), proportional der Menge des zugefügten Lösungsmittels ist, und daß nur solche geöffnete Molekeln reagieren, dann ist augenscheinlich ver-

[59]) H. de Vries, Compt. rend. 1883, **97**, 1084.

[60]) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 1882, **1**, 449.

[61]) N. Kajander, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1881, **13**, 471, 474.

ständlich, daß die Menge des Magnesiums, welche von je einer Gramm-Molekel Säure gelöst wird, der Konzentration proportional ist . . .“ (l. c. 471 ff.). Charakteristisch ist es, daß Kajander vor den Konsequenzen seiner Theorie zurückschreckt, indem er sogleich hinzufügt, daß „eine solche Annahme des mechanischen Einflusses des Lösungsmittels aufgegeben werden müsse“ ... Jene „geöffneten“ Molekeln kehren bald als „aktive“ Molekeln (Ionen) wieder, und die Theorie vom „mechanischen“ Einfluß des Lösungsmittels beginnt bald ihren Siegeszug als osmotische Lösungstheorie.

In seiner bedeutsamen Untersuchung über das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen stellt R. Lenz[62]) die folgende Betrachtung an: „... Wenn man in der Lösung eines Salzes, z. B. KI, die Molekeln K und I fest aneinander geheftet denkt, so müßte man erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in Beziehung stehe zur Geschwindigkeit, mit welcher sich das Salz in der Lösung bewegt, und es ließe sich wiederum keine strenge Beziehung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und galvanischem Leitungsvermögen erwarten. Nun aber hat Long[63]) gezeigt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes proportional ist der Summe der Geschwindigkeiten, mit welchen die Bestandteile des Salzes sich bei der Elektrolyse bewegen. Demnach scheint es, daß die von Kohlrausch nachgewiesene unabhängige Beweglichkeit der Ionen für eine Lösung in gleichem Maße gültig ist, ob durch dieselbe ein Strom hindurchfließt oder nicht ... Es würde hieraus folgen, daß der Strom die Geschwindigkeit beider Ionen in gleichem Maße beeinflußt oder aber gar keinen Einfluß auf diese Geschwindigkeiten ausübt und nur ihre Richtung ändert, indem er die Ionen veranlaßt, vorwiegend nach entgegengesetzten und dem Strome parallelen Richtungen sich zu bewegen. Diese Auffassung würde in

[62]) R. Lenz, Mém. de l'Acad. des Sciences, Petersburg 1882, **30**, N. 9, p. 46.

[63]) Wied. Ann. 1880, **9**, 638.

Übereinstimmung sein mit der Ansicht über die Konstitution von Lösungen, welche Clausius[64]), veranlaßt durch das Fehlen einer Schwelle für den Strom bei der Elektrolyse, ausgesprochen hat."

Im Angesichte all dieser historischen Vorläufer und Vorahner der weitgehenden elektrolytischen Dissoziation gelöster „Salze" können wir nicht umhin zu sagen, daß die Idee von dem freiwilligen Zerfall der Salzmolekeln in Ionen zu jener Zeit tatsächlich in der Luft lag. Immer hartnäckiger und bestimmter wurde sie als Ausdruck der experimentellen Erfahrung geäußert, so auch 1885 von F.-M. Raoult[65]).

Nachdem Raoult seine Messungen der Gefrierpunkte von wässerigen Salzlösungen mitgeteilt und die Gefrierpunkterniedrigung als eine additive Eigenschaft erkannt hatte, beleuchtet er „die spezielle Konstitution der in Wasser gelösten Salze" und schließt also: „Ainsi donc, la diminution des hauteurs capillaires, l'acroissement des densités (Valson), la contraction du protoplasme (de Vries), l'abaissement du point de congelation (Raoult), bref, la plupart des effets physiques produits par les sels sur l'eau dissolvante sont la somme des effets produits séparément par les radicaux électropositifs et électronégatifs qui les constituent, et qui agissent comme s'ils etaient simplement mélangés dans les liquides". Des weiteren fügt Raoult hinzu, daß diese besondere Konstitution der Salze sich in keinem anderen Solvens außer Wasser wiederfindet.

Kurz zusammengefaßt, führen alle diese Untersuchungen zu folgender einfachen Gleichung:

$$F(A_m B_n C_o \ldots) = f(m, A) + f(n, B) + f(o, C) + \ldots$$

d. h. die Eigenschaften des in Wasser gelösten Salzes $A_m B_n C_o$ sind die Summe der Eigenschaften jedes einzelnen

[64]) Pogg. Ann. 1857, **101**, 350.

[65]) **Raoult**, Ann. chim. phys. 1885 (6), 4, 427.

Radikals A, B und C, bzw. der jedem Radikal zugehörigen spezifischen Konstante (m, n und o bezeichnen die Anzahl dieser Radikale).

Die Radikale wirken also „comme s'ils étaient simplement mélangés dans les liquides" (Raoult), oder „comme parvenues à l'état de liberté" (Valson)!

Sie wirken so, als ob sie frei wären, dieses war der vorsichtige Schluß, die vorsichtige Umschreibung der Tatsachen. Im Jahre 1887 erfolgte die (damals kühne) neue Folgerung: Wenn die Radikale so wirken, als ob sie frei wären, dann sind sie frei. Es war bekanntlich Meister Svante Arrhenius[66]), der in seiner klassischen Untersuchung über die elektrolytische Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe die Theorie von der weitgehenden Spaltung der Salze in Ionen aufstellte und zugleich nachwies, daß alle die additiven Eigenschaften quantitativ mit dem Dissoziationsgrade verknüpft sind.

Wodurch unterschied sich nun diese Kategorie der Radikale von den früher betrachteten? In den Ionen haben wir tatsächlich frei existierende stabile Radikale vor uns, z. B. $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $N(CH_3)_2H_2^{\cdot}$ als Kationen, Cl', SO_4'', ClO_3', NO_3', CH_3COO' als Anionen; der Betrag dieser Ionen-Radikale ist groß; jedes dieser Radikale ist mit einer bestimmten elektrischen (positiven bzw. negativen) Ladung versehen und existiert nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von entgegengesetzt geladenen Ionen mit der äquivalenten Anzahl von Ladungseinheiten. Trotz des freien Vorkommens in der Lösung können daher diese elektrischen Radikale nicht außerhalb der Lösung isoliert werden.

9. Rückblick. Überblicken wir im Zusammenhang den historischen Werdegang der Lehre von den freien Radikalen während des Zeitraumes von 1787 bis 1900, so erkennen wir unschwer, wie eigenartig die Wandlungs- und Entwicklungsprozesse dieses Begriffes gewesen sind, was als überlebt von ihm abgestreift, was als dauernder Kern bis

[66]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1887, 1, 631.

auf die jüngste Zeit sich lebenskräftig erhalten, was als ein neuer Zweig, infolge der fortschreitenden Wissenschaft, ihm einverleibt worden ist.

Das Experiment hatte nicht gleichen Schritt gehalten mit der theoretischen Anschauung über die Existenz der freien Radikale; sie mußten einerseits ihre körperliche Existenz ganz aufgeben, indem sie zu Symbolen wurden, andererseits wurde aber ihre Lebensdauer nur kurz bemessen, indem man sie nur intermediär auftreten ließ, und in Gestalt von Ionen wurde ihre Existenz an die gleichzeitige Existenz von elektrisch entgegengesetzt geladenen Radikalen gebunden.

Eigenartig berührt uns dabei die Überzeugung des Altmeisters Berzelius, des Verteidigers der Lehre von den freien Radikalen, der 1839 die prophetischen Worte sprach[67]: „. . . der Zufall wird uns schon einmal Auswege in die Hände führen, manche zusammengesetzte Radikale zu reduzieren und zu isolieren."

Denn tatsächlich war es der Zufall, welcher im Jahre 1900 M. Gomberg das erste freie Radikal „Triphenylmethyl" entdecken ließ. Daß dasselbe als ein ungesättigtes, freies Derivat des dreiwertigen Kohlenstoffs erkannt und als ein zusammengesetztes „organisches Metall" und als ein Kationenbildner in den Carboniumsalzen $(C_6H_5)_3C \cdot X$ angesprochen und bewertet wurde, war nur möglich, weil inzwischen in der organischen und physikalischen Chemie ein neuer Resonanzboden für die Ansicht von der Existenzmöglichkeit der freien Radikale geschaffen worden war, — war doch nach Nefs Untersuchungen in der organischen Chemie die alte und scheinbar abgetane Frage nach der Existenzmöglichkeit und Existenzdauer ungesättigter freier Radikale wieder eine moderne Streitfrage geworden, und hatte doch die elektrolytische Dissoziationstheorie ihrer-

[67]) Berzelius, Jahresber. 1840, **19**, 347.

seits die Existenz der elektrisch geladenen freien Radikale (Ionen) in Lösungen zu einer feststehenden Tatsache erhoben.

So fand denn auch die Gombergsche Ansicht von seinem freien Radikal von theoretischem Standpunkte aus keine tauben Ohren, und so war es in kurzer Zeit, durch neue Beispiele gestützt, möglich, beim Zusammenarbeiten der organischen Chemie mit der physikalischen und Elektrochemie den eindeutigen Beweis für die Existenz der freien Radikale überhaupt zu erbringen.

Als derselbe Berzelius die klassische Untersuchung eines Liebig und Wöhler „Über das Benzoylradikal" besprach, da wollte er dem letzteren in dichterischer Begeisterung den Namen „Proin" oder „Orthrin" beilegen, um damit den Anbruch eines neuen Tages in der organischen Chemie anzudeuten. Hätte nicht ein moderner Berzelius mit noch größerem Recht diese poetische Bezeichnung dem von Gomberg entdeckten Triphenylmethyl zusprechen können?

10. Gegenwärtige Auffassung der Radikale. Man pflegt gegenwärtig nur diejenigen Atomgruppen in der organischen Chemie als Radikale zu bezeichnen, welche in einer größeren Anzahl sich voneinander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaßen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit nicht weiter in Betracht kommt[68]), bzw. die frei nicht existenzfähig und ungesättigt sind, und die man aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} durch H-Wegnahme entstehend sich denken kann[69]), z. B. CH_3, C_2H_5, $CH_2>$, Methin $CH\equiv$, Acetyl CH_3CO, Benzoyl C_6H_5CO usw. Sie besitzen nicht wie die anorganischen Radikale die Fähigkeit, Ionen zu bilden[70]). Die anorganischen Radikale oder negativen Reste sind die

---

[68]) Bernthsen, Organ. Chem. 1918, S. 29.

[69]) Holleman, Organ. Chem. 1920, S. 31.

[70]) Smith, Einführung in die anorgan. Chem. 1914, S. 404.

Träger der negativen elektrischen Ladung (Anionen), z. B. Cl', SO_4'', NO_3' OH', CH_3COO', — jedoch ist es üblich, als Radikal auch den Teil des Moleküls einer Sauerstoffsäure zu bezeichnen, der übrig bleibt, wenn man der Säure OH abzieht [71]), d. h. SO_2, NO_2, CH_3CO u. a.

W. Ostwald [72]) sagt, indem er die Gruppe CH_3 hervorhebt („für sich besteht sie nicht"): „Solche Gruppen oder Radikale sind sehr zahlreich vorhanden, denn eine jede bestehende Verbindung kann durch den Verlust von einem Verbindungsgewicht Wasserstoff oder eines anderen einwertigen Elementes in ein einwertiges Radikal übergehen."

H. Wieland [73]) will den Begriff Radikal auf die freien ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormer Valenzzahl beschränken, die keine elektrische Ladung besitzen, — sie sind verschieden von den Ionen, die eben wegen ihrer elektrischen Ladung keine Radikale sind. Sie können intermediär bei Spaltungen, Umlagerungen, Substitutionen usw. auftreten (und von kurzer Lebensdauer sein), sie können aber auch bei der freiwilligen Autolyse homogener Verbindungen sich bilden. Hierzu möchten wir bemerken, daß z. B. auch die Kationen als ungesättigte Radikale aufzufassen sind, da sie (negative) Elektronen verloren haben: das elektrisch neutrale, einwertige, freie, chemisch ungesättigte Kaliumatom $K_r \rightarrow K^+ + \varepsilon^{(-)}$ verliert also ein Elektron, wird auch elektrisch ungesättigt und geht in das Kaliumion K^+ über; das freie Radikal $(C_6H_5)_3C$ ist valenzchemisch ungesättigt, das freie Kation $(C_6H_5)_3C^+$ ist außerdem noch elektrochemisch ungesättigt, da es ein Elektron ε an das Anion abgegeben hat. Das Tetraäthylammonium $N(C_2H_5)_4$ ist als ein freies (elektrisch positives) Radikal im Kation $N(C_2H_5)_4^+$ vorhanden, es ist valenzchemisch und elektrochemisch ungesättigt; wenn es sein Elektron wiedergewinnt, so wird es elek-

[71]) A. Smith, Einführung S. 51.

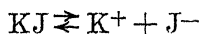
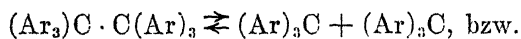
[72]) Grundlinien der anorganischen Chem. 1919, 4. Aufl., 446.

[73]) Ber. d. chem. Ges. 1915, 48, 1098.

trochemisch gesättigt, verbleibt noch valenzchemisch ungesättigt und löst sich in Quecksilber zu einem Amalgam auf: Kation $N(C_2H_5)_4^+ + \varepsilon^{(-)} \rightarrow$ freies Radikal $N(C_2H_5)_4$.

Das monomere Kaliumatom, das freie Triphenylmethyl und das freie Tetraäthylammonium (als monomere Gruppen) sind daher alle ungesättigt, in den gelösten Salzen auch noch elektrochemisch ungesättigt, eines durch das andere vertretbar, also gleichwertig und formal der gleichen Betrachtung zugänglich.

Es entspricht daher sowohl der historischen Entwicklung, als auch dem bisher geübten Sprachgebrauch und den tatsächlichen Verhältnissen, wenn wir die Ionen und die elektrisch neutralen freien Radikale als zu einer gemeinsamen Klasse von chemischen Individuen zählen. Ihr osmotisches Verhalten in Lösungen ist von gleicher Art; Verdünnung und Temperatur verschieben ihre Gleichgewichtszustände ebenfalls in ähnlicher Weise, indem für beide Gruppen eine gewisse Unfreiheit, d. h. Abhängigkeit des dissoziierten Teils vom undissoziierten besteht.

$$(Ar_3)C \cdot C(Ar)_3 \rightleftarrows (Ar)_3C + (Ar)_3C, \text{ bzw.}$$
$$KJ \rightleftarrows K^+ + J^-$$

Auch Nernst[74]) und Arrhenius[75]) behandeln die Ionen als Atome oder Radikale, die immer nur ein bestimmtes Quantum Elektrizität aufzunehmen fähig sind.

Wir rechnen also zu den freien Radikalen:

a) in elektrisch neutralem Zustande:

1. die tatsächlich isolierten, bzw. isolierbaren ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter, die teils nur in monomerer Form, teils im Gleichgewicht der monomeren Form mit der bimeren (oder polymeren) existieren, — als typische Vertreter sind hier die Triarylmethyle zu nennen,

---

[74]) Theoretische Chem. 1921, S.—10. Aufl., 456.
[75]) Theorien der Chem. 1909, 2. Aufl., 188.

2. die nur intermediär, bei chemischen Umsetzungen, bei der Autolyse u. ä. auftretenden ungesättigten Komplexe,

b) in elektrisch geladenem Zustande:
alle zusammengesetzten Kationen, z. B. des Ammoniums und seiner alkylierten und arylierten Substitutionsprodukte, sowie alle komplexen Anionen, z. B. $Fe(CN)_6$.

Außerdem müssen noch die amphoteren Elektrolyte als eine besondere Art von freien (Doppel-) Radikalen, die nach außen hin elektrisch neutral sind, genannt werden. Sie stellen das Bindeglied zwischen den halbfreien monomolekularen Ionen und den isolierbaren monomolekularen unelektrischen Radikalen dar. Nach dem Vorgange von G. Bredig[76]) nahm man für die gelösten amphoteren Elektrolyte (Ampholyte), etwa vom Typus der Aminosäuren und Betaine, die Bildung von Zwitterionen an, z. B. $NH_2R \cdot COOH \rightarrow \overset{+}{H_3}N \cdot R \cdot CO\diagdown O^-$. P. Pfeiffer[77]) hat nun auch für diese Klasse von Stoffen den salzartigen Charakter ausführlich begründet. Für die binären Salze, etwa NaCl, ist aber nachgewiesen, daß sie auch in Kristallform die Ionisation erleiden; die Röntgenstrahlanalyse hat bekanntlich ergeben, daß die Gitterpunkte der Kristalle nicht mit Atomen, sondern Ionen besetzt sind. Dann kann man mit P. Pfeiffer[77]) weiter folgern, daß auch die Betaine und Aminosäuren bereits in Kristallform solche Zwitterionen bilden, also sowohl im festen Zustande (ähnlich wie einzelne der Triarylmethyle), als auch in der Lösung als freie monomolekulare Radikale existieren, und zwar als Dipol-Radikale: z. B. Betain $\ldots OOC \cdot R \cdot N(CH_3)_3^+ \ldots$ oder $\ldots OOC \cdot R \cdot NH_3^+ \ldots$, indem

[76]) Bredig, Zeitschr. physik. Chem. 1894, **13**, 323; Zeitschr. Elektroch. 1899, **6**, 35.

[77]) P. Pfeiffer, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 1762, 1769.

valenzchemisch in jeder Molekel beide Ladungsstellen ungesättigt sind. Die Annahme Pfeiffers ist durch die jüngsten Untersuchungen von N. Bjerrum[78]) vollauf bestätigt worden; dieser Forscher findet, daß „... die aliphatischen Aminosäuren in undissoziiertem Zustande fast ausschließlich (zu mehr als 99,5 Proz) als salzartige Zwitterionen $\overset{+}{H_3N} \cdot RCO\overset{-}{O}$ vorhanden (sind). Sie sind also keine eigentlichen Aminosäuren, sondern Ammoniumsalze".

11. Nachweis der freien Radikale. Die Erkennung der freien Radikale, der Nachweis ihrer Existenz und das Studium ihrer Eigenschaften lassen sich natürlich am unmittelbarsten durchführen, wenn die Radikale in Form von chemischen Individuen mit einer gewissen Lebensdauer isoliert worden sind oder isoliert werden können. Mittelbar ist aber dieser Nachweis auch möglich, wenn sie in Lösungen, im Gleichgewicht mit anderen Stoffen oder in deren Gesellschaft vorkommen, falls die freien Radikale durch charakteristische chemische (Vorgangs-) Eigenschaften ausgezeichnet sind, oder falls bestimmte physikalische Eigenschaften zur Erkennung der freien Radikale benutzt werden können. Unter den physikalischen Untersuchungsmethoden haben bisher eine ausgedehntere Verwendung gefunden:

a) die osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung (Gefrier- und Siedepunktsmethoden),
b) die elektrochemischen Methoden (Leitfähigkeitsmessung und Elektrolyse),
c) die optischen Methoden (Kolorimetrie und Spektralanalyse).

Für eine Dissoziation der organischen Verbindungen in freie Radikale, bzw. für den Nachweis des Dissoziations-

---

[78]) N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. 1923, **104**, 147. — Vgl. a. die Untersuchung von A. Thiel und A. Dassler (Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1667) über Methylorange und -rot.

grades und der Verschiebung desselben mit der Verdünnung und Temperatur, kommen insbesondere in Betracht die Molekulargewichtsbestimmungen und die beim Verdünnen der Lösungen entgegentretende Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. In der Meistzahl der Fälle stellt sich bei Konzentrationsänderungen das Gleichgewicht zwischen der bimolekularen und monomolekularen Form momentan ein, z. B. $[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C$, andererseits gibt es aber Fälle, wo diese Einstellung des neuen Dissoziationsgleichgewichts einige Sekunden beansprucht (z. B. beim Hexaphenyläthan), während bei der Radikalbildung mit einwertigem Sauerstoff (St. Goldschmidt) dieser Vorgang mehrere Stunden beansprucht.

Im Hinblick auf die ausschlaggebende Bedeutung der physikalisch-chemischen Messungsergebnisse werden wir daher denselben einen breiten Raum einräumen.

II. Teil.

Triphenyl und seine Homologen als freie Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff.

1. Die Entdeckung des Triphenylmethyls durch M. Gomberg (1900). In seiner vorläufigen Mitteilung unter dem Titel „Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff" schildert M. Gomberg[1]) die Entstehungsgeschichte seiner denkwürdigen Entdeckung mit folgenden Worten:

„Vor einiger Zeit[2]) veröffentlichte ich eine Methode zur Darstellung von Tetraphenylmethan[3]), $(C_6H_5)_4C$, aus Triphenylmethan-azobenzol $(C_6H_5)_3C \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Die Ausbeute war leider sehr gering, so daß ich gezwungen war,

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3150.

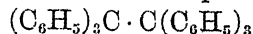
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1897, **30**, 2043.

[3]) Diese für die Genesis der Triarylmethyle historisch gewordene Untersuchung nahm ihren Ausgang im Heidelberger Laboratorium unter V. Meyers Auspizien.

die Eigenschaften, die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Nitroderivate des Kohlenwasserstoffs an nur ungefähr 0,5 g der Substanz zu studieren. Das stereochemische Interesse, welches diese Verbindung beanspruchen darf, veranlaßte mich, das Studium derselben, besonders in der Hoffnung, größere Ausbeuten erzielen zu können, wieder aufzunehmen. . . . Meine Erfahrungen, obgleich sie in Einzelheiten von denen anderer Forscher abweichen, stimmen doch mit ihnen in der Hauptsache überein, nämlich darin, daß das Tetraphenylmethan auf den üblichen Wegen nicht zu erhalten ist. — Einer meiner Hauptbeweise für die Konstitution des Tetraphenylmethans bestand seinerzeit darin, daß der Kohlenwasserstoff ein Tetranitroderivat liefert, welches mit alkoholischem Kali keine Färbung gab, während die meisten der weniger phenylierten Methane letztere Reaktion zeigen. Um nun festzustellen, ob diese Probe wirklich zuverlässig ist, entschloß ich mich, das Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \cdot C \cdot (C_6H_5)_3$, zu bereiten. Dieser Kohlenwasserstoff hätte ein Hexanitroprodukt geben sollen, in welchem die Äthankohlenstoffatome keinen Wasserstoff gebunden enthalten: Mithin sollte auch dieses Nitroprodukt mit Natriumäthylat oder alkoholischem Kali keine gefärbten Salze liefern. — Ich behandelte deshalb Triphenylbrommethan in Benzol mit metallischem Natrium, jedoch ohne Erfolg; auch die Chlorverbindung gab kein besseres Resultat. Als aber das Natrium durch molekulares Silber ersetzt wurde, begann nach mehrstündigem Kochen ein weißer kristallinischer Körper sich abzuscheiden, und als die heiße Benzollösung filtriert worden war, kristallisierte beim Abkühlen noch eine erhebliche Menge der gleichen Substanz aus. Sie wurde aus Benzol auskristallisiert, zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt 185° und erwies sich als halogenfrei."

Die wiederholt ausgeführten Analysen ergaben einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt; nach diesen Befunden kam Gomberg zu dem Schluß, „daß die in Rede stehende Ver-

bindung kein einfacher Kohlenwasserstoff, sondern sauerstoffhaltig sein müßte". Der nächste bedeutsame Schritt bestand darin, daß Gomberg nachwies, „daß es wirklich der Sauerstoff der Luft ist, welcher den Kohlenwasserstoff oxydiert. Arbeitet man in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, so scheidet sich keine unlösliche Verbindung ab, selbst wenn die Halogenkörper wochen- und monatelang in Benzollösung mit Silber, Zink- oder Quecksilber behandelt werden". . . . „Eine erfolgreiche Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfordert die absolute Abwesenheit von Sauerstoff in den Apparaten."

An Stelle des erstrebten Hexaphenyläthans

$$(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$$

und seines Nitroprodukts war das Triphenylmethylperoxyd $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ entdeckt worden, und diese Entdeckung führte ihrerseits zur Entdeckung des ungesättigten Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$.

2. Allgemeine Charakterisierung der freien Triarylmethyle. Schon in seinen ersten Mitteilungen hatte Gomberg durch eingehende Untersuchungen des Prototyps „Triphenylmethyl" folgende charakteristische Eigenschaften festgestellt:

1. Das Triphenylmethyl zeichnet sich durch ein ungemein großes Ungesättigtsein aus, wie sein Verhalten zu atmosphärischem Sauerstoff und zu Jod beweist, — mit ersterem tritt eine Superoxydbildung ein: $2\,(C_6H_5)_3C + O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, wobei das Superoxyd ein sehr wenig löslicher und gesättigter Körper ist, mit Jod dagegen eine Jodidbildung[4]) $(C_6H_5)_3C + J = (C_6H_5)_3C \cdot J$;

[4]) Die Jodidbildung kann titrimetrisch verfolgt und das Ende der Reaktion an dem Farbumschlag unschwer erkannt werden. So z. B. konnten Gomberg und Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 1203, o-Methoxytriphenylmethyl mit 0,1-norm. benzolischer Jodlösung titrieren, indem die gelbbraune Farbe des freien Triarylmethyls in Dunkelgrün (als Mischfarbe des freien Radikals und des Jods) umschlug. Hier, wie auch beim p-Methoxy-Triphenylme[illegible]yl und p-Benzyloxy-Triphenylmethyl ist das Gleichgewicht $(RO \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C + J \rightleftarrows (RO \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C \cdot J$ erreicht, wenn

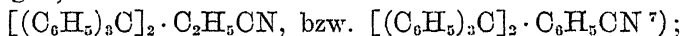
2. trotz dieses ausgeprägt ungesättigten Charakters besitzt das Triphenylmethyl in Lösungen auf Grund der osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen die verdoppelte Formel $[(C_6H_5)_3C]_2$ [5]), — es unterliegt demnach das freie Triarylmethyl einer Autokomplexbildung oder Polymerisation;

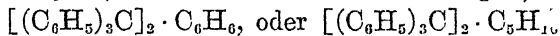
3. mit Sauerstoff-Verbindungen, z. B. Äthern, Estern, bildet das Doppel-Triphenylmethyl Molekülverbindungen, z. B. mit Äther $[(C_6H_5)_3C\cdot]_2\cdot(C_2H_5)_2O$, bzw. mit Estern $[(C_6H_5)_3C]_2\cdot CH_3COOC_2H_5$, oder Ketonen

$$[(C_6H_5)_3C\cdot]_2\cdot C_2H_5CO\cdot C_2H_5$$ [6]),

die man als Oxoniumverbindungen deuten kann;

4. auch mit Nitrilen gibt es feste Additionsverbindungen, z. B.

$[(C_6H_5)_3C]_2\cdot C_2H_5CN$, bzw. $[(C_6H_5)_3C]_2\cdot C_6H_5CN$ [7]);

5. doch auch mit indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und H[illegible] logen, Amylen, entstehen Molekülverbindungen, z. [illegible]

$[(C_6H_5)_3C]_2\cdot C_6H_6$, oder $[(C_6H_5)_3C]_2\cdot C_5H_{1[illegible]}$ [illegible]

6. es gibt in Form seiner Halogenverbin[illegible]n $(C_6H_5)_3CX$ in Schwefeldioxydlösungen gute Stromleiter (Walden; Gomberg), daher kann das freie Triphenylmethyl als ein basisches Radikal angesehen werden;

7. bemerkenswert ist die Bildung von Additionsverbindungen des Triphenylmethyls mit den vollkommen gesättigt erscheinenden aliphatischen und alicyklischen Kohlenwasserstoffen Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Cyklohexan und Methylcyklohexan; sie haben die allgemeine Formel $[(C_6H_5)_3C]_2\cdot X$, wo X = Kohlenwasserstoff, nur beim Dekan-Additionsprodukt scheint das monomolare Radikal mit X

---

etwa 55—60 Proz. der theoretischen Jodmenge verbraucht [illegible]. Die ge[illegible] Jodide ließen sich durch die Umsetzung mit Anilin in die entsprechenden Anilide $(RO\cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C\cdot NHC_6H_5$ überf[illegible] u[illegible]dentifizieren.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 2037.

[6]) Vgl. Gomberg und Cone, Ber. d. chem [illegible] 1905, 38, 2447 bzw. 1333.

[7]) Gomberg und Cone, a. a. O. 19[illegible]450.

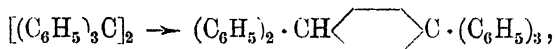
[8]) Gomberg und Cone, Ber. d. chem. [illegible]es. 1905, 38, 1337 ff.

sich zu $[(C_6H_5)_3C] \cdot X$ zusammenzulagern. Die Dissoziation dieser Molekülverbindungen hängt von der Temperatur und der Löslichkeit in dem betreffenden Kohlenwasserstoff ab[9];

8. ähnlich dem Triphenylchlormethan liefern auch andere Triarylchlormethane bei gleicher Behandlung analoge ungesättigte, in Lösung aber meistenteils stark gefärbte Triarylmethyle[10].

9. Gegen Wasserstoff (und Wasser) ist Triphenylmethyl sehr indifferent; Gomberg[11] reduzierte es mit Zink und Eisessig; Schlenk und Mair[12] vermochten dasselbe nur recht schwer durch naszierenden Wasserstoff (aus Wasser, Na- bzw. Aluminiumamalgam) zu Triphenylmethan zu reduzieren. Es erinnert in dieser Beziehung an gewisse Metalle. Dagegen konnten Schmidlin und Garcia-Banùs[13] diese Reduktion mittels Platin und Wasserstoff, nach der Methode von Fokin-Willstätter in absolutem Äther, erfolgreich ausführen, indem alles Triphenylmethyl zu Triphenylmethan reduziert worden war; mittels Palladiumschwarz und Wasserstoff konnte dasselbe Resultat erreicht werden. Dieselbe Reduktion vollführten auch Wieland und Müller[14].

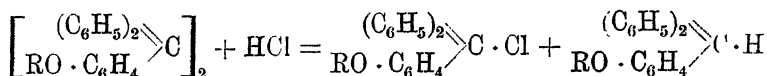
10. Chlorwasserstoff HCl bewirkt in trockenem Benzol (oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel) eine Umlagerung des Triphenylmethyls in p-Benzhydryltetraphenylmethan (90 Proz.)

$$[(C_6H_5)_3C]_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 \cdot CH \langle \overline{\underline{\quad\quad}} \rangle C \cdot (C_6H_5)_3,$$

doch daneben entstehen (zu etwa 6 Proz.) auch Triphenylmethan und -chlormethan[15]. Diese Kondensation ließ sich

---

[9] Gomberg und C. S. Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, **37**, 2569.
[10] Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 3927; 1904, **37**, 1626.
[11] Ber. d. chem. [illegible] 1903, **36**, 381.
[12] Ber. d. ch[illegible]m. Ges. 1911, **44**, 1174.
[13] Ber. d. ch[illegible]. Ges. 1912, **45**, 3190.
[14] Lieb. Ann. C[illegible]n. 1913, **401**, 240.
[15] Tschitschi[illegible]n, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 4708; 1908, **41**, 2422; Schlenk und Weickel, Lieb. Ann. Chem. 1909, **372**, S.

nicht übertragen auf Diphenyl-monobiphenyl-methyl, das durch HCl glatt in Diphenyl-monobiphenylmethan und -chlormethan gespalten wurde[16]). Ähnlich verläuft die Einwirkung von HCl auf benzolische Lösungen von p-Benzyloxy- und p-Methoxytriphenylmethyl, indem zu 80 bis 85 Proz. im Sinne der Gleichung

$$\left[\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ RO\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\right]_2 + HCl = \begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ RO\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\cdot Cl + \begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ RO\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\cdot H$$

umgesetzt werden[17]). Beide Triarylmethyle gleichen darin auch dem Diphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)_2C\cdot(C_{10}H_7)$, das hierbei im Betrage von 80 Proz. sich umsetzt und das Chlorid und Diphenyl-α-naphthylmethan bildet[18]). —

Schon Gomberg[19]) hatte durch orientierende Versuche festgestellt, daß dieselbe Anfangsstufe der Reaktion, wie bei der Bildung des Triphenylmethyls aus Triphenylchlormethan, auch beobachtet wird beim Ditolylphenyl- und Tritolyl-chlormethan, Diphenyl-α-naphthylchlormethan oder Trinitrotriphenylchlormethan, wenn man sie in Benzol oder Äther mit Silber, Zink oder Quecksilber behandelt, die Lösungen werden sofort gefärbt, und Erwärmen führt z. B. bei der letztgenannten Verbindung die schön grünlich-blaue Lösung in ein Violettrot und schließlich in ein echtes Fuchsinrot über, während beim Abkühlen dieselbe Farbenerscheinung aber in umgekehrter Reihenfolge eintritt[20]).

Ein neuer Abschnitt in der Chemie der freien Triarylmethyle wird durch die Untersuchungen von Wilh. Schlenk (1910) eingeleitet. Schlenk konnte im Verein

---

[16]) Schlenk, Herzenstein und Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1756.

[17]) Gomberg und C. G. Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 207.

[18]) Gomberg und Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1919, **41**, 1663.

[19]) Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 3927.

[20]) Vgl. auch Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 1626.

mit Tob. Weickel und Anna Herzenstein[21]) erstmalig den bestimmten Nachweis erbringen, daß erstens: das dem Triphenylmethyl analoge und in fester Form isolierte Tribiphenylmethyl in Benzollösung monomolekular, also tatsächlich als das freie Radikal $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ ... existiert, und zwar, da die Lösung violett gefärbt ist, nur in der gefärbten Modifikation, zweitens: bei einer stufenweisen Einführung von Biphenyl an Stelle von Phenyl in das Triphenylmethyl die Farbtönung sich vertieft und das Gleichgewicht in der Lösung sich immer mehr zugunsten der monomeren gefärbten Modifikation verschiebt: $[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2(Ar)_3C$
farblos gefärbt

Triarylmethyl	Farbe in Lösung	vorwaltende Form
$(C_6H_5)_3C$	nahezu farblos (gelblich)	bimolekular
$(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot C_6H_4)C$.	orangerot	überwiegend bimolekular
$C_6H_5(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C$.	rot	überwiegend monomolekular
$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ . .	violett	nur monomolekular

3. Darstellung der freien Triarylmethyle. Die Darstellung der freien Triarylmethyle geht von den entsprechenden Chloriden oder Bromiden $(Ar)_3CX$ aus, denen in einem indifferenten Lösungsmittel bei Luftausschluß durch ein geeignetes Metall das Halogen X entzogen wird. Das gebildete Triarylmethyl bleibt dann in Lösung, während das Metallhalogenid als unlöslicher Rückstand neben dem überschüssigen Metall durch Filtration zu trennen ist: $(Ar)_3C \cdot Cl + M = (Ar)_3C + MCl$ (unlösl.).

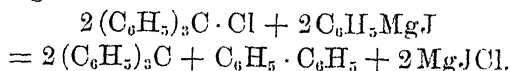
M. Gomberg[22]) wählte bei seinen bahnbrechenden Beobachtungen die benzolischen Lösungen des Tri-

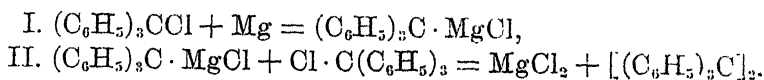
---

[21]) Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 1 ff.

[22]) Ber. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3150.

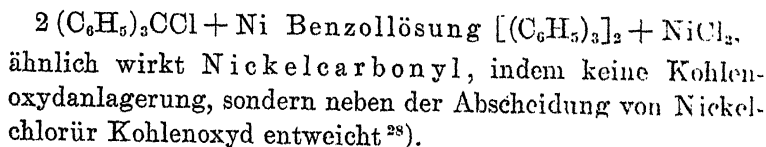
phenyl-Chlormethans: metallisches Natrium war ohne Erfolg[23]), molekulares Silber (nicht das fein gepulverte Metall), Quecksilber, Zink (letztere zwei schon bei gewöhnlicher Temperatur) erwiesen sich als sehr gut geeignet. Gewöhnliches granuliertes Zink, Zinkspäne sowie Zinkstaub wirkten alle auf die Halogenverbindungen ein. In der Folgezeit hat Gomberg[24]) das molekulare (elektrolytisch gefällte) Silber bevorzugt, während Schlenk (1909) mit großem Erfolg die Kupferbronze[25]) (Naturkupfer C) zur Anwendung gebracht hat. J. Schmidlin[26]) hat die Halogenabspaltung auch mittels Phenylmagnesiumjodids bewerkstelligt:

$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot Cl + 2\,C_6H_5MgJ$$
$$= 2\,(C_6H_5)_3C + C_6H_5\cdot C_6H_5 + 2\,MgJCl.$$

Magnesium wirkt nach Schmidlin[27]) in zwei Stufen:

$$\text{I. } (C_6H_5)_3CCl + Mg = (C_6H_5)_3C\cdot MgCl,$$
$$\text{II. } (C_6H_5)_3C\cdot MgCl + Cl\cdot C(C_6H_5)_3 = MgCl_2 + [(C_6H_5)_3C]_2.$$

Ebenso entzieht auch metallisches Nickel dem Triphenylchlormethan das Chlor:

$$2\,(C_6H_5)_3CCl + Ni \text{ Benzollösung } [(C_6H_5)_3]_2 + NiCl_2,$$

ähnlich wirkt Nickelcarbonyl, indem keine Kohlenoxydanlagerung, sondern neben der Abscheidung von Nickelchlorür Kohlenoxyd entweicht[28]).

---

[23]) Nach Norris und Culver (Amer. Chem. Journ. 1903, **29**, 130) wirkt Na beim Erwärmen.

[24]) Ber. d. chem. Ges. 1906, **39**, 3286.

[25]) Schlenk, Lieb. Ann. Chem. 1909, **372**, 17. An Stelle der Kupferbronze kann nach Schlenk (Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1754) gleich gut „molekulares" Kupfer (aus kalt konzentrierter $CuSO_4$-Lösung, die mit HCl angesäuert ist, durch Zink gefällt) verwendet werden. Die Kupferbronze soll zweckmäßig durch Erhitzen auf ca. 250° unter Überleiten von trocknem Wasserstoff von Fett und Feuchtigkeit befreit werden (Schlenk, Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1172).

[26]) Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1141.

[27]) Ber. d. chem. Ges. 1906, **39**, 628, 4183; 1907, **40**, 2317; 1908, **41**, 430.

[28]) Schlenk und Bernhardt, Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1176.

Andere Entstehungsweisen. Als Dissoziationsprodukt entsteht Triphenylmethyl aus seinen verschiedenen Derivaten, z. B.

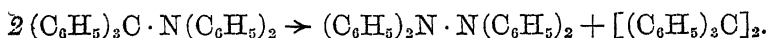
a) aus Triphenylmethyljodid $(C_6H_5)_3CJ$, das in der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einen Gleichgewichtszustand zwischen 80 Proz. Jodid und 20 Proz. Zerfallsprodukt darstellt [29]:

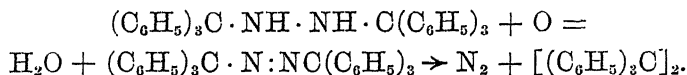
$$(C_6H_5)_3CJ \rightleftarrows J + (C_6H_5)_3C.$$

(Vielleicht ließe sich das abgespaltene Jod durch einen erwärmten indifferenten Gasstrom wegführen und das Gleichgewicht ganz von links nach rechts verschieben?)

Durch Umsetzung zwischen Natriumjodid in Aceton läßt sich das Triphenylmethyljodid aus Triphenylmethylchlorid darstellen und in das Triphenylmethyl spalten [30].

aa) ebenfalls durch thermolytisch-solvolytische Spaltung (in siedendem Toluol) des Triphenylmethyl-diphenylamins bzw. Triphenylmethyl-p-ditolylamins [31])

$$2(C_6H_5)_3C \cdot N(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2 + [(C_6H_5)_3C]_2.$$

b) durch Zerfall des Azotriphenylmethans [32]), das durch Oxydation des sehr wenig stabilen Hydrazotriphenylmethans entsteht und schon bei 0° weiterdissoziiert:

$$(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3 + O =$$
$$H_2O + (C_6H_5)_3C \cdot N:NC(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + [(C_6H_5)_3C]_2.$$

c) durch die Photolyse (s. d.) der Triarylmethylchloride in benzolischer Lösung (Schlenk und Herzenstein, 1910),

d) durch thermolytische (solvolytische) Dissoziation von Pentaphenyläthan in hochsiedenden Medien (Dieselben, 1910),

---

[29]) Gomberg, ebenda 1902, **35**, 621, 1226.

[30]) Schmidlin (und Albrecht).

[31]) Wieland und Lecher, Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 215.

[32]) Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 3023.

e) durch Thermolyse aus dem Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther; derselbe schmilzt bei 235°, um wenig höher sich gelbrot zu färben und nachher beim Abkühlen sich wieder zu entfärben: beim vorsichtigen Erhitzen tritt Dissoziation in Chinon, das man heraussublimieren kann, und Triphenylmethyl ein [33]),

f) durch Elektrolyse, z. B. in Schwefeldioxydlösungen [34]):

$$2\,(C_6H_5)_3C \cdot Cl \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C^{\cdot} + 2\,Cl' \rightarrow [(C_6H_5)_3C]_2 + Cl_2 .$$

g) durch Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Triphenylmethylnatrium:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Cl + Na \cdot C \cdot (C_6H_5)_3 = NaCl + [(C_6H_5)_3C]_2$$ [35]).

h) durch Oxydation des Triphenylmethyl-tetramethylammoniums $(C_6H_5)_3C \cdot N(CH_3)_4$, die zu Triphenylmethyl und Tetramethylammoniumperoxyd führt [36]).

i) bei der Umsetzung von Triphenylmethylnatrium und Benzophenon (auch Dibenzalaceton), indem das Natrium an das Keton unter Bildung von Metallketyl geht [37]):

$$\underset{\text{rotgelbe äther. Lösung}}{(C_6H_5)_3C \cdot Na} + OC(C_6H_5)_2 \rightleftarrows \underset{\text{gelb}}{(C_6H_5)_3C} + \underset{\text{blau}}{NaOC \cdot (C_6H_5)_2}$$

k) beim Erhitzen der Lösungen (in Petroläther, Xylol, Benzoesäureäthylester) von Phenylazo-Triphenylmethan $(C_6H_5)_3C \cdot N : NC_6H_5$ bildet sich in eindeutigem Reaktionsverlauf Triphenylmethyl [38]):

$$(C_6H_5)_3CN : NC_6H_5 \rightarrow N_2 + (C_6H_5)_3C + C_6H_5.$$

In gleicher Weise wurde bei der Zersetzung von [p-Chlorphenylazo]-tri-p-tolylmethan das Radikal Tri-

---

[33]) Schmidlin, Wohl und Thommen, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1302.

[34]) Schlenk und Weickel, Lieb. Ann. Chem. 1909, **372**, 10.

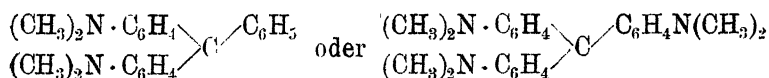
[35]) Schlenk und Marcus, Ber. d. chem. Ges. 1914, **47**, 1678; Schlenk und R. Ochs, ebenda 1916, **49**, 609.

[36]) Schlenk und Holtz, a. a. O. 605.

[37]) Schlenk und R. Ochs, a. a. O. 612.

[38]) H. Wieland, E. Popper und H. Seefried, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 1816.

p-tolylmethyl festgestellt, und analog zerfiel Phenyl-azo-trianisyl-methan in das freie Radikal Tri-p-anisyl-methyl [39]. Diese Methode der Spaltung von Arylazo-Triaryl-methanen erlaubt allgemein, Kohlenstoffradikale der Triaryl-methyl-Gruppe teils in Lösung, teils isoliert kennen zu lernen. Daraus ergab sich die Möglichkeit, auch mit den Radikalen der Triphenyl-methan-Farbstoffe, z. B.

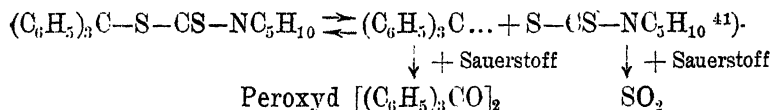
$$\begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5 \\ \\ \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \\ \end{matrix}$$

bekannt zu werden.

Ferner entstehen freie Triarylmethyle:

l) durch Thermolyse des Oktaphenyl-propans, das in Triphenylmethyl und Pentaphenyläthyl (s. d.) dissoziiert.

m) durch Dissoziation (in Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur von N-Pentamethylen- (oder N-Piperidyl-) S-Triarylmethyl-Dithiomethanen [40], z. B.:

$$(C_6H_5)_3C-S-CS-NC_5H_{10} \rightleftarrows (C_6H_5)_3C\ldots + S-CS-NC_5H_{10}\,^{41)}.$$

$$\begin{matrix} \downarrow + \text{Sauerstoff} & \downarrow + \text{Sauerstoff} \\ \text{Peroxyd } [(C_6H_5)_3CO]_2 & SO_2 \end{matrix}$$

Dieserart dissoziieren auch Diphenyl-α-naphthylmethyl- und Diphenyl-mono-biphenylmethyl-dithiourethan. Die Urethane entstehen aus den entsprechenden Triaryl-chlormethanen, wenn sie in einer warmen benzolischen Lösung zu dem Piperidinsalz der (Piperidyl-pentamethylen)-Dithiocarbaminsäure hinzugefügt werden.

---

[39]) Wieland, Popper und G. Basel, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1829 ff.

[40]) F. F. Blicke, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 544.

[41]) Tritt nicht intermediär dieses Radikal des einwertigen Schwefels auf? (P. W.)

n) durch Dissoziation von Triphenylmethyldisulfid (und Homologen) in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur [42]).

4. Apparatur zur Darstellung der freien Triarylmethyle. Die außerordentliche Empfindlichkeit der freien Triarylmethyle im feuchten Zustande gegenüber dem Sauerstoff erheischt besondere Vorkehrungen bei der Darstellung bzw. beim Trennen und Studium der Eigen-

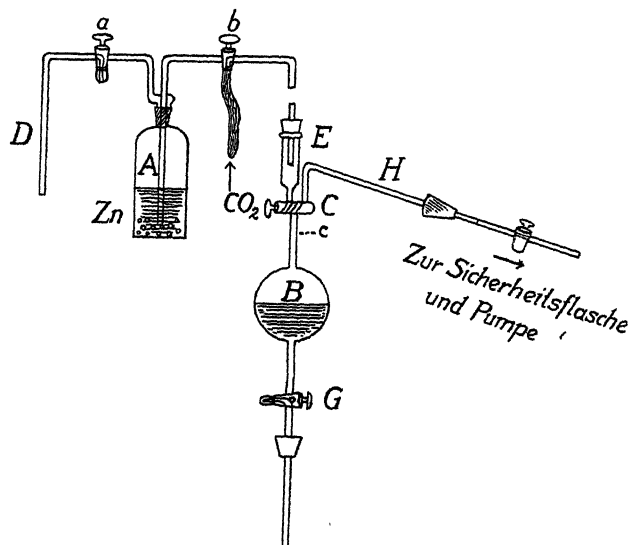



Fig. 1.

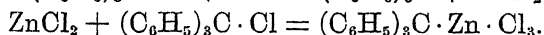
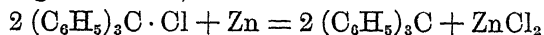
schaften der reinen Triarylmethyle. Gomberg und Cone [43]) haben den folgenden Apparat ausprobiert. In eine Drechselsche Flasche *A* (Fig. 1), an welche zwei Dreiweghähne *a* und *b* angeschmolzen sind, wird das Reaktionsgemisch (z. B. 20 g $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ und 100 g trockenes Benzol, sowie 10 g feine Zinkspäne) getan und zur Verdrängung der Luft ein Strom trockener Kohlensäure hin-

[42]) Blicke, l. c. 1923, 547.

[43]) Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 2033.

durchgeleitet. Die Reaktion beginnt sofort und ist nach einigen Tagen beendet, sie zerfällt in zwei Prozesse:

$$2\,(C_6H_5)_3C \cdot Cl + Zn = 2\,(C_6H_5)_3C + ZnCl_2$$

$$ZnCl_2 + (C_6H_5)_3C \cdot Cl = (C_6H_5)_3C \cdot Zn \cdot Cl_3.$$

Dann wird *A* mit *B* verbunden, letzteres wiederholt evakuiert und mit CO_2 gefüllt und abermals evakuiert: durch die entsprechende Hahnstellung bei *b* und *c* wird die Reaktionsflüssigkeit aus *A* in den luftverdünnten Raum von *B* hineingezogen, indem man noch die letzten Spuren des Triphenylmethyls aus *A* durch Nachfließen von Benzol durch *D* über *A* nach *B* entfernt. Es wird dann *A* von *B* getrennt, um die untere Hälfte von *B* ein Gummischlauch gewickelt, behufs Durchleitens von Wasserdampf, und das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Man trennt nun *B* von der Vorlage, gießt durch den Trichter *E* 50 ccm Aceton zu dem Rückstande in *B* und zerkleinert diesen durch Schütteln. Man füllt jetzt *B* mit Kohlensäure, läßt das Aceton abkühlen, verbindet mit einer evakuierten Saugflasche durch den Gummizapfen unter *G* und saugt durch Drehung von *G* das Aceton ab, wobei die Kristallmasse in *B* zurückbleibt; weiteres Nachfüllen von Aceton durch den Trichter *E* und Absaugen führt das Auswaschen zu Ende, abwechselndes Evakuieren von *B* und Füllen mit trockner Kohlensäure bewirkt schließlich das Austrocknen des Triphenylmethyls. Durch Abfeilen bei *c* kann dann unter Einleiten von CO_2 durch *G* die Kristallmasse leicht bei *c* herausgebracht werden in eine Porzellanschale, die in einem Glaszylinder, im Luftbade bei 60—65°, unter Durchleiten von CO_2 und Evakuieren, ein schnelles Austrocknen der Substanz ermöglicht.

Neuerdings haben M. Gomberg und C. S. Schoepfle[44]) bei der Darstellung zahlreicher freier Radikale folgende Anordnungen benutzt.

Der Apparat *B* (Fig. 2) entspricht dem vorhin skizzierten vom Jahre 1904, seine Verwendungsart ist die gleiche ge-

[44]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1652.

blieben. Er diente zur Darstellung von Triphenylmethyl (mittels Hg und wenig Pb-pulver), sowie α-Naphthyldiphenylmethyl, bei welchem molekulares Silber das Quecksilber vertrat. Für die Darstellung der Xanthyle wurde jedoch wegen ihrer geringen Löslichkeit in Benzol oder den anderen üblichen Medien bei Zimmertemperatur eine modifizierte Apparatur *A* angewandt, die die Verwendung von warmem Benzol gestattete. An ein 150 ccm fassendes Fraktionskölbchen wird ein 35—40 cm langes Glasrohr (von 8 mm Durchmesser) angeschmolzen, mit einem kleinen Kühler versehen

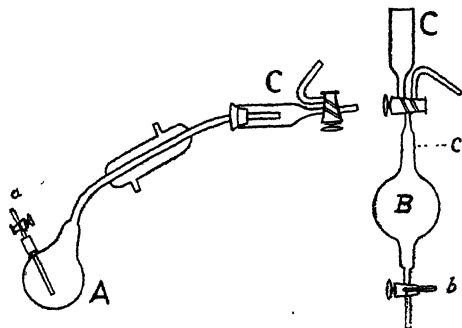



Fig. 2.

und in der gezeichneten Weise gebogen. In den Kolben werden etwa 4 g des Chlorids mit 4 g molekularem Silber gebracht, dann wieder mit dem Rohr *a* luftdicht verschlossen, mit *C* verbunden und in ein Glyzerinbad gebracht. Das Rohr *C* ist mit einem Baumwollstopfen und einem Faltenfilter versehen. Nachdem der ganze Apparat nach und nach durch den Hahn *b* evakuiert und durch *a* mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, werden durch *a* etwa 100 ccm Benzol eingefüllt. Während ein langsamer Kohlensäurestrom das System durchstreicht und die Reaktionsflüssigkeit durchmischt, wird (etwa 2 Stunden) langsam erwärmt, wobei die Kohlensäure bei *b* entweicht. Nach Beendigung der Reaktion wird die Kugel *B* evakuiert, der Apparat derart geneigt, daß die Flüssigkeit von *A* in *B* hinübergeführt wird,

wobei sie filtriert wird. Nach dem Konzentrieren des Filtrats läßt man das Triarylmethyl auskristallisieren.

Die von J. Schmidlin[45]) vorgeschlagene Apparatur bestand aus einem Kugelkühler, aus zwei mit aufwärts gerichteten, etwa 1 ccm weiten Ansatzröhren versehenen Fraktionierkolben *A* und *B* (Fig. 3) und aus einem als Trichter dienenden, verengten Glaszylinder *C*. In den Kolben *A* bringt man z. B. frisch dargestelltes Triphenylchlormethan (etwa 20 g, die vorher fein gepulvert gut im Vakuumexsilekator getrocknet waren), 0,2 g Jod und etwa 200 ccm scharf getrockneten Äther (der Seitenstutzen ist mit einem Pfropfen verschlossen). Durch schwaches Erwärmen wird alles gelöst, dann werden 4 g trocknes Magnesiumpulver zugefügt, und der mit dem Kühler verbundene Kolben wird auf einem Wasserbade vorsichtig erwärmt, indem man Sorge trägt, daß die Reaktion langsam, ohne eigentliches Sieden des Äthers verlaufe —, gleichzeitig leitet man durch *g* einen langsamen Strom trocknen Wasserstoffs über das Niveau in *A*, wobei der Stopfen *D* auf dem Kühler geöffnet bleibt. Dann wird die Lösung im Wasserstoffstrom filtriert; dazu wird der Pfropfen entfernt und das Trichterrohr, etwa mit einem Soxhlet-Filter versehen, am Kolben *A* befestigt. Nachdem man den Kolben *B* vorher mit Leuchtgas gefüllt hat, wird er mittels des Stopfens *F* rasch an das Trichterrohr *C* befestigt, ein verstärkter Wasserstoffstrom durchgeleitet und der ganze Apparat in der Vertikalebene gedreht, bis *C* eine senkrechte Lage einnimmt, — dadurch wird der Kolbeninhalt aus *A* durch *C* filtriert und in *B* übergeführt. Nun wird bei *h* der Stutzen verstopft, das Trichterrohr *C* bei *F* und *E* von den Kolben *B* und *A* gelöst, nach vorheriger Reinigung des Kühlers wird der Kolben *B* mit diesem ver-

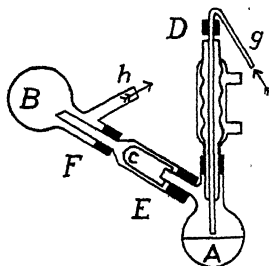



Fig. 3.

[45]) Ber. d. chem. Ges. 1908, 41, 423.

bunden und durch *g* ein mäßiger Wasserstoffstrom durchgeleitet; durch etwa einstündiges Kochen der Ätherlösung (nötigenfalls unter Nachfüllen des verdampften Äthers) auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt, wobei eine Kristallisation des farblosen Triphenylmethyls einsetzt. Die inzwischen gereinigten und getrockneten Teile *A* und *C* werden nun wieder in Verwendung genommen; nachdem man das Trichterrohr *C* mit einer festsitzenden Porzellanscheibe nebst gut anschließendem Filtrierpapier versehen, wird durch Vertauschen von *A* und *B* die Anordnung in der Figur wieder hergestellt, durch geeignete Drehung des ganzen Apparates, unter konstantem Durchleiten von Wasserstoff, der Kristallbrei auf das Filter übergeführt, durch Waschen mit Äther (durch Öffnen bei *E*) gereinigt und im Wasserstoffstrom getrocknet.

Die Apparatur von Schmidlin benutzt auch W. Schlenk. Dem Kölbchen *A* gibt er die Dimension von 120 ccm. In dasselbe werden das Chlorid und Kupferbronze gebracht, es wird die Luft durch einen Strom von vollkommen sauerstofffreiem Kohlendioxyd verdrängt (der Kohlensäurestrom wird in mäßiger Stärke auch während der ganzen Dauer des Versuches unterhalten), und nunmehr trockenes thiophenfreies Benzol zugelassen und die benzolische Lösung zum Sieden erhitzt[46]).

Zur Darstellung größerer Mengen von Triarylmethylen haben J. Schmidlin und A. Garcia-Banùs[47]) die Apparatur gegenüber der früheren durch Anbringung einer aus der Figur 4 ersichtlichen, möglichst stabil und luftdicht eingebauten großflächigen Filtrierplatte bedeutend verbessert[48]), so daß das Filtrieren, Absaugen und Auswaschen des oft feinen Kristallmehls glatt vonstatten geht (Fig. 4).

---

[46]) Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 2; 1912, **394**, 189.

[47]) Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3191.

[48]) Die Filtrierplatte (bis 10 mm Durchmesser) liegt zwischen zwei flachen Gummiringen, gegen welche beiderseitig zwei Glastrichter angepreßt

Den Äther ersetzen sie — wie Schlenk — durch trokkenes Benzol, das Magnesium durch Schlenks Naturkupfer *C* und den Wasserstoff durch einen Kohlensäurestrom. Die Kristallisation des gebildeten Triarylmethyls wird unter Eiskühlung und heftigem Schütteln befördert, die Filtration im CO_2-Strom bewerkstelligt. Das Heraus-

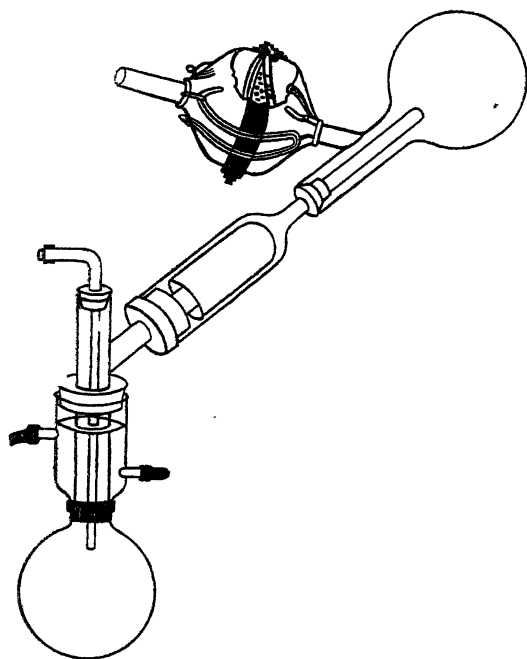



Fig. 4.

nehmen des Triphenylmethyls usw. wird in einer großen eingestülpten, mit Kohlendioxyd gefüllten Glasglocke, auf deren Boden durch einen Trichter ein kräftiger Kohlensäurestrom sich ergießt, ausgeführt.

werden; ein übergezogenes weites Stück Kautschukschlauch vollendet die Abdichtung. An der Verengerung beider Trichter sitzt je ein Ring aus starkem Metalldraht, über dessen Haken eine dicke Gummischnur in der aus der Figur ersichtlichen Weise geschlagen wird, um die Trichter fest gegen die Filtrierscheibe zu pressen.

5. Übersicht der hauptsächlichsten freien Triarylmethyle u. ihrer Darstellungsweisen.

Triarylmethyle	Darstellung	Autor
Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$	Bei gewöhnlicher Temperatur in benzolischer Lösung von $(C_6H_5)_3CCl$ durch Zink in einer CO_2-Atmosphäre	Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3153
	Beim Kochen der (thiophenfreien) benzolischen Lösung des Chlorids mit Kupferbronze (Naturkupfer C) in einer CO_2-Atmosphäre	Schlenk u. Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 17; s. a. Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1172
	Beim Erwärmen der ätherischen Lösung von $(C_6H_5)_3CCl$ mit Magnesiumpulver in Wasserstoff-Atmosphäre	Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 423
	Aus Phenylmagnesiumjodid und Triphenylmethylchlorid in ätherischer Lösung (unter Kühlung) in H_2-Atmosphäre	Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1141
	In benzolischer Lösung aus dem Chlorid durch Quecksilber mit wenig Bleipulver	Gomberg u. Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1658; s. a. Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2033; 1905, **38**, 1333
Tri-p-tolylmethyl $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C$ nur in orangeroter Lösung erhalten	Aus dem farblosen Chlorid in Benzollösung mit molekularem Silber	Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 1628
Tribiphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ grünschwarze Kristalle, in den indiffer. organischen Medien mit tiefvioletter Farbe löslich	Aus dem farblosen Tribiphenylchlormethan in Benzollösung durch Kupferbronze beim Erwärmen unter stetiger Durchströmung von CO_2-Gas	Schlenk u. T. Weickel, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 1

Triarylmethyle	Darstellung	Autor
$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ α-Form, **bräunlichrote** Lösung, dunkelgrüne Kristalle	Aus dem farblosen α-Chlorid (Schmp. 200° korr.) in absolutem luftfreien Benzol durch Kupferpulver (Naturkupfer C)	Jul. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3175ff.
β-Form, **reinblaue** Lösung, dunkelgrüne Kristalle	Aus dem farblosen β-Chlorid (187—188° korr.), das leichter löslich ist und sein Halogen leichter abspaltet als die α-Form, durch Cu-pulver wie vorhin	
Tri-β-naphthylmethyl $(C_{10}H_7)_3C$ violett	Aus dem farblosen Chlorid in benzolischer Lösung durch Kupferbronze oder molekulares Silber	Tschitschibabin u. Korjagin, Journ. prakt. Chem. 1913, **88**, 515
Diphenyl-mono-biphenylmethyl $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}>C$ nur in Lösung, in C_6H_6 orangerot	Bei der Einwirkung von Luft entstehen die schwerlöslichen Peroxyde $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}>C \cdot O \cdot OC<\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}$ bzw. $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CO \cdot OC \cdot (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$	Schlenk u. Weickel, Lieb. Ann. Chem. **372**, 6f., 19ff.
Phenyl-dibiphenylmethyl $\begin{matrix} (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}>C$ farblose Kristalle, die anfangs farblose Lösung wird aber schnell rot	Aus dem farblosen Chlorid, wie vorhin	Schlenk, A. Herzenstein u. T. Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1756; s. a. Dies., Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 6ff.
Phenyl-thioxanthyl $C_6H_5 \cdot C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}>S$ braunrotes Pulver, in Lösung braunrot	Aus der benzolischen Lösung von farblosem Phenylthioxanthanolchlorid beim Kochen mit Kupferbronze. Anm.: Über die Entstehung des Phenyl-4-chlorthioxanthyls in der Lösung vgl. Gomberg, l. c. 1910, 210; über gelöstes Phenyl-4-bromthioxanthyl, Ders., das. 208.	Schlenk u. J. Renning, l. c. 190; s. a. Gomberg, Lieb. Ann. Chem. 1910, **376**, 204

Triarylmethyle	Darstellung	Autor
Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)C(C_{10}H_7)$ grünlichbraune Kristalle, in Lösung tiefrotbraun	Eine Lösung von farblosem Phenyl-biphenyl-α-naphthylchlormethan wird im CO_2-Strom in Ligroin (60—75°) mit Kupferbronze gekocht	Schlenk u. Renning, Lieb. Ann. Chem. 1910, **376**, 195
dass. $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C$ nur in einer farbigen Form	Aus der benzolischen Lösung des farblosen Chlorids $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)CCl$ durch Kupferpulver	J. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3171
Biphenylen-p-anisylmethyl $\left(\begin{matrix}C_6H_4-C_6H_4\\ C\\ C_6H_4\cdot OCH_3\end{matrix}\right)_2$ weißes Kristallpulver, in Xylollösungen, beim Erhitzen braun	Beim Kochen der benzolischen Lösung des farblosen Biphenylen-p-anisylchlormethans mit Kupferbronze in einer Kohlensäureatmosphäre Anm.: An der Luft hält sich die Verbindung im trocknen Zustande unverändert, ihre Lösungen absorbieren aber langsam Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd	Schlenk u. L. Mair, l. c. 196
Di-biphenylen-dibiphenyläthan $\left(\begin{matrix}C_6H_4-C_6H_4\\ C\\ C_6H_4\cdot C_6H_5\end{matrix}\right)_2$ farblos, auch in Lösungen	Wie vorhin aus dem farblosen Chlorid zu gewinnen[49]) Anm.: Die Benzollösung wird aber bei Luftzutritt braunrot, beim Einleiten von Sauerstoff entsteht das Peroxyd. Die bimolekularen Lösungen in Anisol werden beim Erhitzen braunrot, beim Erkalten wieder farblos	Schlenk u. Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 30; Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1756
Di-biphenylen-diphenyläthan $\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>C\cdot C_6H_5\right)_2$ bimolekular; farb-	Aus dem farblosen Chlorid des Phenylchlorfluorens durch molekulares Silber (Gomberg u. Cone), besser (nach Schlenk) beim Kochen des Biphe-	Gomberg u. Cone, Ber. d. chem. Ges. 1906, **39**, 1469, 2967; Schlenk, Herzenstein u.

[49]) Vgl. a. Schlenk, A. Herzenstein und T. Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1756.

Triarylmethyle	Darstellung	Autor
lose Kristalle, die farblosen Lösungen werden beim Erwärmen braun, beim Abkühlen wieder entfärbt	nylen-phenyl-chlormethans in Benzollösung mit Kupferbronze in CO_2-Atmosphäre Anm.: Die farblosen Lösungen absorbieren langsam Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd	Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1754
Diphenyl-α-naphthylmethyl $\begin{matrix} \alpha\text{-}C_{10}H_7 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!\!> C$ grauschwarz	Beim Kochen des farblosen Chlorids in Ligroin (60—75°) mit Kupferbronze in einer Kohlensäureatmosphäre	Schlenk u. Renning, Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 193
schwachgelbe Kriställchen, in Benzollösung tief rotbraun	Aus dem farblosen Chlorid in Benzollösung durch molekulares Silber	Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1917, 1664
farblose Kristalle, beim Stehen am Licht gelb, beim Erhitzen auf 130° braun, Schmp. 135 bis 137°	Ebenso dargestellt	Dies., ebenda 1919, **41**, 1660
Phenylanthronyl $C_6H_5 \cdot C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! CO$ gelbes Kristallpulver, die Benzollösung ist schön rot	Aus dem Phenyloxanthronchlorid in Ligroin (65—75°) beim Kochen mit Kupferbronze in einer CO_2-Atmosphäre	Schlenk u. Renning, l. c. 192
Phenyl-xanthyl $C_6H_5C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! O$ braune Kristalle, beim Trocknen gelbes Pulver	Aus dem farblosen Phenylxanthylchlorid in Benzollösung mit Kupferbronze beim Kochen	Schlenk u. Renning, l. c. 188; s. a. Gomberg, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 158
reingelbe Kristalle, tiefrote Benzollösung	Aus dem Phenyl-xanthenylchloridhydrochlorid wird beim Kochen in Benzol HCl abgespalten, darauf aus dem farblosen Chlorid in Benzollösung durch molekulares Silber	Gomb. u. Schoepfle, l. c. 1917, 1665. (Vgl. a. K. Ziegler u. C. Ochs, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2261; daselbst vergebliche Versuche zur Darstellung von 9-Styrylxanthyl.)

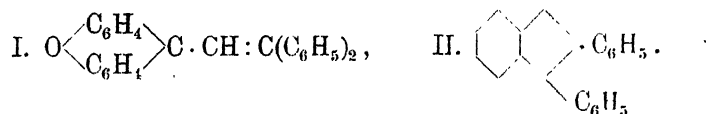
Triarylmethyle	Darstellung	Autor
p-Tolyl-xanthyl $CH_3C_6H_4C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$ gelbe Kristalle, tiefrote Benzollösung	Wie vorhin aus dem Chlorid	Gomberg, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**. 164; Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1917, 1665
p-Chlorphenyl-xanthyl $ClC_6H_4C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$ hellgelbe Kristalle, tiefrote Benzollösung	Aus dem Chlorid wie in den vorigen Fällen	Dies., das.
α-Naphthyl-xanthyl $C_{10}H_7C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$ schön gelbe Kristalle, in Benzollösung stark tiefrot	Aus dem farblosen Chlorid wie in den vorigen Fällen	Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1917, 1668
Phenyl-pheno-β-naphthoxanthyl $C_6H_5C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_{10}H_6}>O$	Aus dem farblosen Chlorid wie vorhin	Dies., das.
gelbe Kriställchen, die heiße Benzollösung ist smaragdgrün	Wie vorhin aus dem farblosen Chlorid	Dies., das.
Diphenyl-β-naphthylmethyl $(C_6H_5)_2C(\beta\text{-}C_{10}H_7)$ farblose Kristalle, in Lösung rot bis gelb	Aus dem farblosen Chlorid (Schmp. 94,5°) in Schwefelkohlenstofflösung durch molekulares Silber	Gomberg u. Sullivan jr., Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1810
o-Hydroxy-triphenylmethyl $\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{o\text{-}HO\cdot C_6H_4}{(C_6H_5)_2}>C\right]$	Das o-Hydroxy-triphenylmethylchlorid ist (auch ohne Zutritt von Feuchtigkeit) unter HCl-Abspaltung leicht zersetzlich, namentlich bei höherer Temperatur. In Benzol gibt es mit molek. Silber das freie Triarylmethyl, das durch die Peroxydbildung erkannt wurde	Gomberg u. Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 190

Triarylmethyle	Darstellung	Autor
o-Benzyloxy-triphenylmethyl $\left(\begin{matrix} o\text{-}C_7H_7O\cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > C\right)_2$	o-Benzyloxy-triphenylchlormethan wird auch ohne Feuchtigkeit oder Licht- und Lufteinfluß rötlich und spaltet HCl ab. Wie im vorigen Fall, entzieht auch hier das molekulare Silber leicht das Halogen, indem neben dem freien „Methyl" etwa 6 Proz. des Chlorids in HCl sich spalten, der freigewordene Chlorwasserstoff polymerisiert dann einen Teil des Triarylmethyls	Dies., das.
o-Methoxy-triphenylmethyl $\left[\begin{matrix} o\text{-}CH_3O\cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > C\right]_2$	o-Methoxy-triphenylchlormethan zerfällt auch beim Erhitzen auf 130° nicht in HCl oder CH_3Cl; in CS_2 mit mol. Silber gibt es das freie Triarylmethyl bzw. Di-o-methoxy-hexaphenyläthan	Dies., das.
p-Benzyloxy-triphenylmethyl $\left(\begin{matrix} p\text{-}C_7H_7O\cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > C\right)_2$	p-Benzyloxy-triphenylmethylchlorid (Schmp. 77°) gibt mit $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ oder $SnCl_4$ rote Komplexsalze. In thiophenfreiem Benzol gibt das Chlorid mit mol. Silber das freie p-Benzyloxy-triphenylmethyl	Gomberg u. C. C. Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 207
p-Methoxy-triphenylmethyl $\left[\begin{matrix} p\text{-}CH_3O\cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > C\right]_2$	p-Methoxytriphenylmethyl-chlorid (Schmp. 122°; das Bromid schmilzt bei 143°) gibt wie das vorige Chlorid rote Doppelsalze. In Benzollösung gibt es mit mol. Silber das freie Radikal	

6. Di-[9-(β-β-diphenyl-vinyl)-xanthyl]. Dieses unlängst von K. Ziegler und Curt Ochs[50]) entdeckte erste Glied einer neuen Reihe von freien Radi-

[50]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 2257.

kalen (I) steht vielleicht in Verwandtschaft zu dem Kohlerschen 1.2.3-Triphenyl-indenyl (II) (s. S. 78)

$$\text{I. } O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}C \cdot CH : C(C_6H_5)_2 , \qquad \text{II. } \cdot C_6H_5 . \; C_6H_5$$

Das neue Radikal entsteht beim Eintragen des 9-[β-β-Diphenyl-vinyl]-xanthylperchlorats in die Grignardsche Verbindung. Der Äther färbt sich grün, zwischendurch aber bräunlich gelb, und gleichzeitig scheidet sich das Radikal als weißes Kristallpulver ab. Dasselbe scheint 1 Mol. Kristalläther zu enthalten.

In kaltem Benzol ist der Körper schwer löslich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen der Lösung in tiefbraun übergeht, um beim Abkühlen wieder zu verblassen.

Beim Durchleiten von Luft durch die heiße Lösung entfärbt sie sich bald völlig und gibt beim Abdunsten des Benzols ein vorzüglich kristallinisches farbloses Peroxyd. Analog dem Triphenylmethyl-peroxyd löst sich dieses Peroxyd in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe der 9-[β-β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-Salze.

Die weitere Untersuchung steht noch aus.

7. Freie Radikale der basischen Triphenylmethan-Farbstoffe. H. Wieland, E. Popper und H. Seefried[51]) haben mittels der von ihnen entdeckten thermolytischen Spaltung der Arylazo-Triarylmethane in freie Triarylmethyle auch die Azokörper der basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe zu spalten vermocht.

I. Aus Malachitgrün wurde der schön kristallisierende goldgelbe Azokörper

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot (C_6H_5)C \cdot N : NC_6H_5, \text{ Schmp. } 120^0,$$

erhalten. In Xylollösung bzw. Ligroin färbt sich beim Steigern der Temperatur die anfangs gelbe Lösung unter be-

[51]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1830. Gomberg hat schon 1897 Phenylazotriphenylmethan dargestellt und durch Erhitzen zersetzt, dabei wohl schon 3 Jahre vor der Entdeckung des Triphenylmethyls das letztere in den Händen gehabt!

ginnender Stickstoffentwicklung dunkler, bis eine beinahe granatrote Lösung resultiert, — beim Abkühlen geht der Farbton auf gelb zurück. In Berührung mit Luft wird die dunkle Lösung völlig gelb, indem gleichzeitig das farblose Peroxyd sich abscheidet, — dasselbe verharzt aber bald. Die Bildung des freien Radikals

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C \cdot C_6H_5$$

steht daher wohl außer allem Zweifel.

Auch das zugehörige [p-Chlor-phenylazo]-bis-p′-dimethylamino-triphenylmethan wurde dargestellt (goldgelbe Nadeln, Zers.-Punkt 116°) und gab bei der Zersetzung (oberhalb 75°) mit aller Deutlichkeit das freie Radikal, das zum Peroxyd autoxydiert wurde.

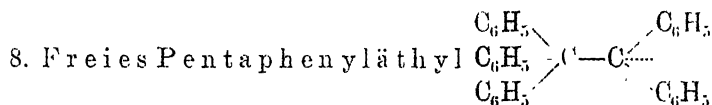
II. Gruppe des Kristallvioletts. Der Azokörper Phenylazo-tris-[p-dimethylaminophenyl]-methan schmilzt unter Zersetzung bei 150° und zersetzt sich in Xylollösung bei weit tieferer Temperatur. Das freie Radikal $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ ist im Farbton von einer gleichkonzentrierten Lösung des in I. erhaltenen Radikals nicht zu unterscheiden. Die Peroxydbildung trat hier in gleicher Weise ein.

Das zugehörige goldgelbe [p-Chlor-phenylazo]-tris-[p′-dimethylamino-phenyl]-methan vom Zers.-Punkt 142° gab bei der Spaltung in Ligroinlösung (bei 100°) das freie Radikal, das beim Schütteln der Lösung mit Luft unter gleichzeitigem Farbrückgang in das amorphe Peroxyd sich oxydiert. Beim Stehenlassen der Lösung des Radikals erleidet dasselbe ebenfalls eine Zersetzung.

III. Gruppe des p-Fuchsins. Die Azo-Verbindung des p-Rosanilins, bzw. des chlorierten p-Rosanilins ergab bei der thermolytischen Spaltung keine greifbaren Produkte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die freien Radikale dieser Farbstoffe, also Bis-p-dimethyl-

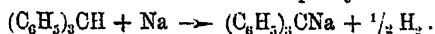
amino-, bzw. Tris-p-dimethylamino-triphenylmethyl überraschenderweise nicht oder kaum tiefer gefärbt sind als Triphenylmethyl selbst. Ihre Lösungen sind in der Hitze (90°) dunkel orangerot, in der Kälte orangestichig gelb; beim Schütteln mit Luft werden sie, wie Triphenylmethyl, entfärbt und bilden die schwerlöslichen farblosen Peroxyde. Doch sind diese letzteren, ebenso wie die Radikale selbst, sehr unbeständig, indem sie beim kurzen Stehen verschmieren. Ähnlich dem Triphenylmethyl besitzen auch die neuen Radikale ein charakteristisches, durch Absorptionsbanden ausgezeichnetes Spektrum. Über die Molekulargröße, bzw. die Dissoziationsverhältnisse dieser Radikale in Lösung ist bisher nichts bekannt.

Aus den Eigenschaften dieser Radikale geht nach Wieland (l. c. 1882) „. . . mit Sicherheit . . . die Gültigkeit der chinoiden Struktur für die Triphenyl-methan-Farbstoffe . . .“ hervor. —

8. Freies Pentaphenyläthyl $(C_6H_5)_3C—C\cdot(C_6H_5)_2$ und seine Analoga. Die Synthese dieses freien Radikals ist neuerdings von W. Schlenk und H. Mark[52]) vollführt worden, und zwar auf mehreren Wegen, nachdem die beabsichtigte Chlorentziehung (durch Metalle) aus dem Pentaphenylchloräthan infolge der Schwierigkeit — die HO-Gruppe in dem Pentaphenyläthanol durch Chlor zu ersetzen — unterbleiben mußte.

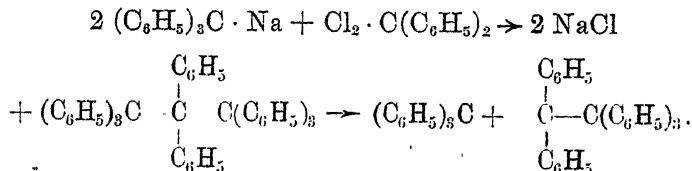
I. Durch Dissoziation des Oktaphenyl-propans, im Augenblick der Bildung desselben in einer ätherischen Lösung von Triphenylmethyl-natrium[52a]) beim Zusatz der ätherischen Lösung von Diphenyl-dichlor-methan:

[52]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 2285.

[52a]) Triphenylmethylnatrium $(C_6H_5)_3CNa$ entsteht auch leicht, indem man in flüssigem Ammoniak Natrium auf Triphenylmethan einwirken läßt:

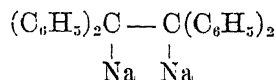
$$(C_6H_5)_3CH + Na \rightarrow (C_6H_5)_3CNa + \tfrac{1}{2} H_2 .$$

Das gebildete Na-Salz ist in Ammoniak mit tiefroter Farbe löslich

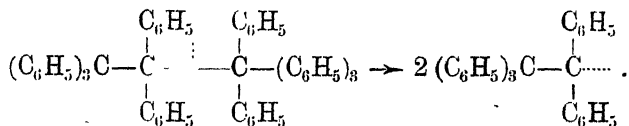
$$2\,(C_6H_5)_3C \cdot Na + Cl_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \rightarrow 2\,NaCl$$

$$+ (C_6H_5)_3C - \overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \quad C(C_6H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C + \overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C(C_6H_5)_3.$$

neben Chlornatrium bildet sich Triphenylmethyl und Pentaphenyläthyl. (Bei der Reaktion müssen Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure vollkommen ausgeschlossen werden.)

II. Aus Pentaphenyl-c h l o r äthan in ätherischer Lösung unter Stickstoff durch trockne Kupferbronze. (Das Pentaphenyl-chloräthan wurde aus der unter I. angegebenen Lösung der Reaktionsprodukte durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von Chlor in Chloroform erhalten und als schwerer löslicher Bestandteil von dem Triphenylchlormethan getrennt.)

III. Aus Dinatrium-tetraphenyl-äthan

$$\underset{\displaystyle Na}{(C_6H_5)_2\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{C}(C_6H_5)_2}$$

und Triphenylchlormethan. Hierbei bildet sich primär D e k a p h e n y l b u t a n, das sogleich d i s s o z i i e r t in Pentaphenyläthyl:

$$(C_6H_5)_3C-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \; \vdots \; -\overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-(C_6H_5)_3 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3C-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdots\cdots.$$

Gleichzeitig tritt eine Bildung von Tetraphenyläthylen und Triphenylmethyl ein.

Im f e s t e n Zustande bildet Pentaphenyläthyl goldgelbe, schwach metallisch glänzende Kristalle.

(Ch. A. Kraus und G. F. White, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 769). Vielleicht könnte dann ganz allgemein zur Darstellung der freien Triarylmethyle die folgende Umsetzung dienen:

$$(Ar)_3C \cdot Na + Hlg \cdot C(Ar)_3 \rightarrow NaHlg + (Ar)_3C \quad C(Ar)_3.$$

Natriumamalgam gibt mit Pentaphenyläthyl rotbraunes Pentaphenyläthylnatrium, das in ätherisch-wässeriger Lösung Pentaphenyl-äthan liefert.

Pentaphenyl-chloräthan $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_2Cl$ (s. II.) setzt sich beim Schütteln mit Wasser in Pentaphenyläthanol um.

Molekulargewichtsbestimmungen des Pentaphenyl-äthyls $C_{32}H_{25}$.

	Benzol	Konzentr.	$M_{gef.}$
$C_{32}H_{25}$ (nach I. erhalten)	kryosk.	0,3615	418
$M = 409$ (nach II. erhalten)	„	0,242	397

Das Pentaphenyläthyl ist demnach in verdünnter Benzollösung monomolekular vorhanden. Schlenk und Mark[53]) haben ein Analogon des Pentaphenyläthyls, und zwar das Biphenylen-Triphenyläthyl

$$(C_6H_5)_3C—C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$$

dargestellt, und zwar aus Triphenylmethylnatrium und Fluorenonchlorid in ätherischer Lösung:

$$Cl_2 \cdot C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} + 2(C_6H_5)_3C \cdot Na \rightarrow$$

$$2NaCl + (C_6H_5)_3C—C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} + (C_6H_5)_3C\ .$$

Infolge seiner sehr geringen Löslichkeit in Äther läßt sich das Biphenylen-triphenyl-äthyl leicht von dem begleitenden Triphenylmethyl trennen. Es bildet ziemlich große, violette, prismatische Kristalle. Die intensiv (rot) gefärbte Lösung wird bei Zusatz einer Chlor-Lösung in Chloroform

---

[53]) Schlenk und Mark, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 2299.

sofort entfärbt, indem sich das entsprechende Chlor-äthan bildet, — beim Schütteln mit Kupferpulver wird die ursprüngliche Farbe regeneriert (freies Radikal), gegen Feuchtigkeit ist das Chloräthan ebenso empfindlich, wie das Pentaphenylchlor-äthan.

Photochemisches Verhalten des Chloräthans: im Sonnenlicht wird es in Chlor und das freie gefärbte Radikal gespalten, im Dunkeln beim Aufbewahren geht die Dissoziation zurück.

Molekulargewichtsbestimmung des Biphenylen-triphenyläthyls $C_{32}H_{23}$.

	Benzol,	Konzentr.	$M_{gef.}$
$C_{32}H_{23}$. M = 407	Kryosk.	1,757	391
		3,484	395

Das Radikal liegt daher in einer monomolekularen Form vor.

9. Bildung von freien Triarylmethylen bei höheren Temperaturen durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Als erstes Beispiel kommt Pentaphenyläthan in Betracht, das, wenn auch abgeschwächt, so doch nachweisbar ein ähnliches Dissoziationsvermögen wie Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) besitzt. Das farblose Pentaphenyläthan $(C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2$ erleidet beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Benzoesäureäthylester oder Anisol) unter einer Kohlensäure-Atomsphäre sofort eine Veränderung, indem die heiße Lösung eine gelbbraune Farbe annimmt, ähnlich der des Triphenylmethyls in einer heißen Lösung, — starkes Abkühlen mit Eiswasser führt die Färbung sogleich zu einem viel helleren Gelb zurück, Schütteln mit nur wenig Luft entfärbt augenblicklich, doch kehrt die Färbung sehr bald wieder, um erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Luft dauernd zu verschwinden. Nach Tschitschibabin[54]), insbesondere nach Wilh. Schlenk und A. Herzen-

[54]) Ber. d. chem. Ges. 1907, 40, 367.

Natriumamalgam gibt mit Pentaphenyläthyl rotbraunes Pentaphenyläthylnatrium, das in ätherisch-wässeriger Lösung Pentaphenyl-äthan liefert.

Pentaphenyl-chloräthan $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_2Cl$ (s. II.) setzt sich beim Schütteln mit Wasser in Pentaphenyl-äthanol um.

Molekulargewichtsbestimmungen des Pentaphenyl-äthyls $C_{32}H_{25}$.

	Benzol	Konzentr.	$M_{gef.}$
$C_{32}H_{25}$ (nach I. erhalten)	kryosk.	0,3615	418
M = 409 (nach II. erhalten)	„	0,242	397

Das Pentaphenyläthyl ist demnach in verdünnter Benzollösung monomolekular vorhanden. Schlenk und Mark[53]) haben ein Analogon des Pentaphenyläthyls, und zwar das Biphenylen-Triphenyläthyl

$$(C_6H_5)_3C{-}C{<}(C_6H_4)_2$$

dargestellt, und zwar aus Triphenylmethylnatrium und Fluorenonchlorid in ätherischer Lösung:

$$Cl_2 \cdot C{<}(C_6H_4)_2 + 2\,(C_6H_5)_3C \cdot Na \rightarrow$$

$$2\,NaCl + (C_6H_5)_3C{-}C{<}(C_6H_4)_2 + (C_6H_5)_3C\ .$$

Infolge seiner sehr geringen Löslichkeit in Äther läßt sich das Biphenylen-triphenyl-äthyl leicht von dem begleitenden Triphenylmethyl trennen. Es bildet ziemlich große, violette, prismatische Kristalle. Die intensiv (rot) gefärbte Lösung wird bei Zusatz einer Chlor-Lösung in Chloroform

[53]) Schlenk und Mark, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 2299.

sofort entfärbt, indem sich das entsprechende Chlor-äthan bildet, — beim Schütteln mit Kupferpulver wird die ursprüngliche Farbe regeneriert (freies Radikal), gegen Feuchtigkeit ist das Chloräthan ebenso empfindlich, wie das Pentaphenylchlor-äthan.

Photochemisches Verhalten des Chloräthans: im Sonnenlicht wird es in Chlor und das freie gefärbte Radikal gespalten, im Dunkeln beim Aufbewahren geht die Dissoziation zurück.

Molekulargewichtsbestimmung des Biphenylen-triphenyläthyls $C_{32}H_{23}$.

	Benzol,	Konzentr.	$M_{gef.}$
$C_{32}H_{23}$, M = 407	Kryosk.	1,757	391
		3,484	395

Das Radikal liegt daher in einer monomolekularen Form vor.

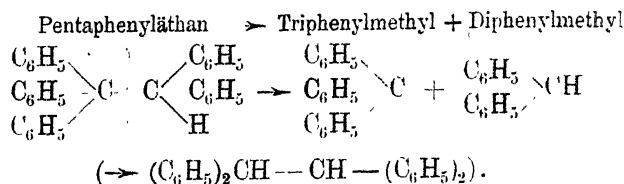
9. Bildung von freien Triarylmethylen bei höheren Temperaturen durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Als erstes Beispiel kommt Pentaphenyläthan in Betracht, das, wenn auch abgeschwächt, so doch nachweisbar ein ähnliches Dissoziationsvermögen wie Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) besitzt. Das farblose Pentaphenyläthan $(C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2$ erleidet beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Benzoesäureäthylester oder Anisol) unter einer Kohlensäure-Atomsphäre sofort eine Veränderung, indem die heiße Lösung eine gelbbraune Farbe annimmt, ähnlich der des Triphenylmethyls in einer heißen Lösung, — starkes Abkühlen mit Eiswasser führt die Färbung sogleich zu einem viel helleren Gelb zurück, Schütteln mit nur wenig Luft entfärbt augenblicklich, doch kehrt die Färbung sehr bald wieder, um erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Luft dauernd zu verschwinden. Nach Tschitschibabin[54]), insbesondere nach Wilh. Schlenk und A. Herzen-

[54]) Ber. d. chem. Ges. 1907, 40, 367.

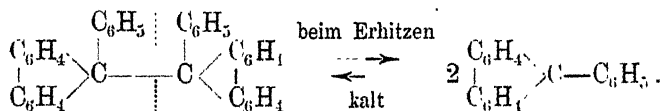
stein[55]) liegt hier eine Spaltung in freies Triphenylmethyl und Diphenylmethyl vor, wobei das letztere sofort zum stabilen symmetrischen Tetraphenyläthan kondensiert wird:

Pentaphenyläthan ➤ Triphenylmethyl + Diphenylmethyl

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C - C \!\!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH$$

$$(\rightarrow (C_6H_5)_2CH - CH - (C_6H_5)_2).$$

Die merkwürdige Dissoziationsfähigkeit des „farblosen Triphenylmethyls" hat daher in dem farblosen Pentaphenyläthan[56]) ein Analogon, da nur Grad-, aber keine Wesensunterschiede das Verhalten beider Körper kennzeichnen.

Dibiphenylen-diphenyläthan[57]) ist als trockene farblose Substanz an der Luft einige Zeit beständig; die in Anisol oder Benzoesäureäther erhitzten Lösungen färben sich stark braun, um beim Erkalten wieder nahezu vollständig zu verblassen; die heißen Lösungen entfärben prompt Jodlösungen, die kalten farblosen Lösungen dagegen nicht, wohl aber absorbieren sie langsam Sauerstoff und liefern das Peroxyd. Es tritt also auch hier, wie im vorigen Fall, eine Spaltung der bimeren Form in der Hitze ein:

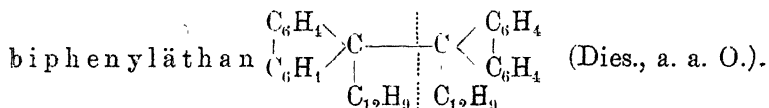
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> \overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}} - \overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}} \!\!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \underset{\text{kalt}}{\overset{\text{beim Erhitzen}}{\rightleftarrows}} 2 \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C - C_6H_5 .$$

Viel schwieriger und zu einem geringeren Betrage tritt eine analoge Spaltung auf beim Di-biphenylen-di-

---

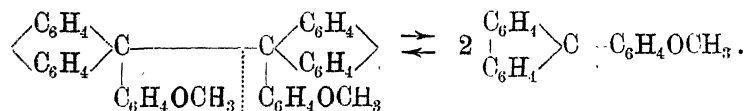
55) Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 3543.

56) St. Goldschmidt (Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 53) hat in Anlehnung an die Verhältnisse beim Triphenylhydrazyl eine andersgeartete Deutung der Dissoziation des Pentaphenyl-Äthans gegeben.

57) W. Schlenk, A. Herzenstein und T. Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1753; s. a. Gomberg und Cone, Ber. d. chem. Ges. 1906, **39**, 1469, 2967; Staudinger, ebenda 1906, **39**, 3060.

biphenyläthan $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!\underset{C_{12}H_9}{\overset{}{C}}\!-\!\!\vdots\!\!-\!\underset{C_{12}H_9}{C}\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$ (Dies., a. a. O.).

Die Peroxydbildung ist hier nachweisbar.

Auch an den Lösungen des farblosen Di-biphenylen-di-p-anisyläthans (Schmp. 227—230°) in Xylol oder Anisol tritt beim Erhitzen (Kochen) Braunfärbung auf, um beim Erkalten nahezu wieder zurückzugehen[58]:

$$\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle\underset{C_6H_4OCH_3}{C}\!-\!\!\vdots\!\!-\!\underset{C_6H_4OCH_3}{C}\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle \rightleftarrows 2\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_4OCH_3 .$$

Auch hier läßt sich das Peroxyd isolieren.

In gewissen Beziehungen ähnlich den freien Radikalen verhält sich auch der von Pummerer[59]) als Oxydationsprodukt des β-Binaphthols erhaltene braune Körper, dessen kalte rötlich-hellbraune Benzollösung beim Erhitzen tief rotviolett, beim Abkühlen wieder hell wird, ebenso wandelt die kalte Benzollösung beim Verdünnen den bräunlichen Farbton in einen rotvioletten um.

Auch die von Kalb und J. Bayer[60]) beim Erhitzen von 2,2'-Diphenyl-thioindigweiß in höher siedenden Medien beobachteten Erscheinungen lassen die Deutung einer Dissoziation in freie gefärbte Radikale zu, da die farblosen Lösungen beim Erhitzen grün (gelb- bis smaragdgrün), beim Erkalten wieder entfärbt werden und beim Verdünnen eine Verstärkung der Farbintensität zeigen.

Elektronentheoretisch hängt stets die Farbe mit den Bindungsverhältnissen der Elektronen zusammen; wenn nun in den obigen Fällen die farblose Lösung beim Erhitzen eine intensive Färbung annimmt, so besagt dieses,

---

[58]) Schlenk u. L. Mair, Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 197.
[59]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, **26**, 549.
[60]) Ber. d. chem. Ges. 1913, **46**, 3881.

daß in den Molekeln der gelösten Verbindung locker gebundene Valenzelektronen auftreten bzw. durch die Wärmewirkung die Elektronenbahnen eine unstabile Anordnung annehmen.

10. Schmelzpunkte der freien Triarylmethyle und Peroxyde. Zur Ausführung der Schmelzpunktsbestimmungen benutzen Gomberg und Cone[61]) lange Schmelzpunktröhrchen, die U-förmig gebogen und im Kohlensäurestrom zu wenigen Millimetern mit dem Triarylmethyl beschickt werden, das eine Ende wird dann rasch zugeschmolzen, das andere zu einer haarfeinen Kapillare ausgezogen und ebenfalls zugeschmolzen. Nach dem Befestigen des Röhrchens am Thermometer bringt man dasselbe ins Heizbad, erwärmt bis ca. 80—90°, bricht das obere Ende der Kapillare ab, um den Gasdruck aufzuheben, und steigert die Temperatur bis zum Schmelzpunkt der Substanz.

Im Nachfolgenden geben wir tabellarisch die Schmelzpunkte der typischen Triarylmethyle und der zugehörigen charakteristischen Peroxyde.

1,2,3-Triphenylindenyl[62]). Die gelbe Lösung des 1-Brom-1, 2, 3-triphenylindens in Benzol wird beim Schütteln mit Quecksilber oder amalgamiertem Zink orange bis rot; diese Lösung entfärbt sich bald an der Luft und gibt ein kristallinisches Triphenylindylperoxyd. Zur Analogie des Triphenyl-indenols mit Triphenyl-carbinol und seinen Derivaten vgl. auch die Ansichten von K. Ziegler[63]) sowie K. H. Meyer und K. Schuster[64]).

---

[61]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2036. Über die Entstehung der Peroxyde aus den Triarylmethylchloriden bei der gleichzeitigen Einwirkung von Silber und Luft, ebenso von Natriumperoxyd vgl. Gomberg u. Cone, das. 1906, **39**, 3286.

[62]) Kohler, Amer. Chem. Journ. 1908, **40**, 217. Vgl. a. o. S. 70.

[63]) Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 3007; 1922, **55**, 2264.

[64]) Ebenda 1922, **55**, 815.

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$	145—147°	Gomberg u. Cone, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2037
Peroxyd $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ [65]	185—186° (bzw. 193°)	Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2731; 1900, **33**, 3156
Tri-p-tolylmethyl $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C$	nur als gelber Syrup erhalten	M. Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 1626 ff.
Peroxyd	169—170°	
Di-p-tolylphenylmethyl	nicht isoliert	
Peroxyd $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_2(C_6H_5)C \cdot O]_2$	147—148°	
Di-phenyl-p-tolylmethyl	nicht isoliert	
Peroxyd $[(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot CH_3)C \cdot O]_2$	170—171°	
p-Chlor- bzw. Brom- und Jod-triphenylmethyl	nicht isoliert	
Zugehörige Peroxyde $[(C_6H_4X)(C_6H_5)_2C \cdot O]_2$		
X = Cl	165°	
Br	167°	
J	169°	
Tri-p-Chlortriphenylmethyl	nicht isoliert	
Peroxyd $[(C_6H_4Cl)_3C \cdot O]_2$	140—142°	
Tri-p-nitrotriphenylmethyl	nicht isoliert	
Peroxyd $[(NO_2 \cdot C_6H_4)_3C \cdot O]_2$	210° bzw. 218°	
p-Carbäthoxytriphenylmethyl $C_2H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4(C_6H_5)_2C$	Das Chlorid (Schmelzpunkt 98°) gibt in Benzol bei der Chlorentziehung durch Ag eine tiefrote Lösung, die beim schnellen Einleiten von Sauerstoff das Peroxyd, beim Kochen oder	M. Gomberg u. R. L. Jickling, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, **37**, 2575

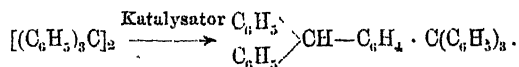
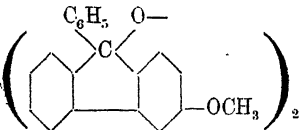
[65]) Triphenylmethylperoxyd wird in Eisessiglösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium zu Triphenylmethan reduziert (H. Wieland und C. Müller, Lieb. Ann. Chem. 1913, **401**, 242).

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
	Entfernen des Benzols aber ein amorphes u. gegen Sauerstoff unempfindlich. Pulver $(C_{22}H_{19}O_3)x$ vom Schmp. 280° gibt	
Peroxyd des vorigen	farblos, Schmp. 171°. Beim Erwärmen mit einem Gemisch von Essig- u. Schwefelsäure wird es zum Carbinol hydrolysiert	

Ähnlich verhalten sich p-Benzoxy-triphenylmethyl und p-Acetoxy-triphenylmethyl bei den Versuchen ihrer Isolierung aus den entsprechenden Chloriden (Schmp. 105°, bzw. 88° beim letztgenannten p-Acetoxy-triphenylcarbinolchlorid). In der ersten Phase entstehen die tiefgefärbten Lösungen, aus denen bei sofortiger O-Zufuhr die Peroxyde erhalten werden können, — die Versuche zur Isolierung der freien Radikale scheitern aber an der leichten Isomerisierung der letzteren zu den Polymeren[66]) (Schmp.. 266—269° beim Benzoxy-, bzw. 255—270° beim Acetoxy-Radikal).

[66]) Gomberg (Ber. d. chem. Ges. 1903, 36, 378) wies an der benzolischen Lösung von Triphenylmethyl die Umwandlung der bimeren Form in ein Metameres unter dem katalytischen Einfluß von Chlorwasserstoff nach. Tschitschibabin (Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 4708; 1908, 41, 4222) erkannte das letztere als p-Benzhydryltetraphenylmethan. Schlenk (Ber. d. chem. Ges. 1665, 47, 194) konnte dieselbe Isomerisation in benzolischer Lösung durch metallisches Natrium erhalten.

Es vollzieht sich daher hier die intramolekulare Umlagerung

$$[(C_6H_5)_3C]_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_3 .$$

Nach den obigen Befunden von Gomberg und Jickling scheint diese Metamerisation auch autokatalytisch aufzutreten.

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
p-Benzoxy-triphenylmethylperoxyd	Schmp. 167° (Zers.), leicht hydrolysierbar	Gomberg u. Jickling, l. c.
p-Acetoxy-triphenylmethylperoxyd	Schmp. 172°, ebenfalls leicht zum entsprechenden Carbinol hydrolysierbar	
3-Methyl-p-Carboäthoxy-triphenylmethylperoxyd	Aus dem Chlorid (Schmp. 131—132°), Schmp. 161—162° Das freie Radikal erleidet dieselbe Polymerisation wie soeben geschildert	Gomberg u. N. E. van Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. 1916, **38**, 1589
o-Methyl-p-Carboäthoxytriphenylmethylperoxyd	Schmp. 141—142° Das freie Radikal ist in Lösung recht beständig	Gomberg u. J. C. Johnson, ib. 1917, **39**, 1683.
Tri-biphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$, graugrün	schmilzt bei 186° zu einer dunklen Masse	W. Schl., T. Weickel u. A. Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 1 ff.
Peroxyd, farblos	198°	Dies., l. c. 20
Diphenyl-monobiphenylmethyl $(C_6H_5)_2(C_6H_5C_6H_4)C$, orangerote Lösung		
Peroxyd, farblos	180°	Dies., l. c. 19
Peroxyd	176°	F. F. Blicke, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 549
Phenyl-dibiphenylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C$, rote Lösung, farblose Kristalle	—	Dies., Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1756
Dibiphenylen-dibiphenyläthan $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!\underset{C_6H_4 \cdot C_6H_5}{C}-\underset{C_6H_4 \cdot C_6H_5}{C}\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$ farblos	176°	Dies., Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 30 f.

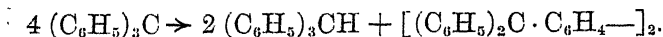
Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
Peroxyd, farblos $\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\right)>C(C_{12}H_9)—O\cdot O\cdot C(C_{12}H_9)<\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\right)$	193°	
Di-bi-phenylen-diphenyläthan $\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\right)>C(C_6H_5)—C(C_6H_5)<\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\right)$	254° (im geschlossenen Röhrchen über CO_2)	Dies., Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1755
Peroxyd	193°	
Phenyl-p-biphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot C_6H_4)(C_{10}H_7)C$ olivbraun	—	Schlenk u. A., l. c. 195
Peroxyd, farblos, unbeständig	155° (korr. 158°) unter Braunfärbung	Schmidlin u. Garcia-Banùs, Ber. d. chem. Ges. 1912, **15**, 3187
Di-biphenylen-p-anisylmethyl $\left[\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\right)>C(C_6H_4\cdot OCH_3)\right]_2$ farblos	227—230° unter CO_2	Schlenk u. Mair, Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 196
Peroxyd	192°	
α, α-Dinaphthylen-α-naphthylmethyl $\left[\left(\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}\right)>C\cdot C_{10}H_7\right]_2$ dunkelgrün, an der Luft beständig (also kein Peroxyd und bimer?)	180°	Schmidlin u. Massini, Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 2404
α-Naphthyldiphenylmethyl $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C$ blaßgelb (weiß)	bei 130° braun, 135 bis 137° Schmelzen	Gomberg u. Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1664
Peroxyd $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C\cdot O]_2$, farblos	172—173°	Dies., ib. 1919, **41**, 1660; 1917, **39**, 1665
β-Naphthyldiphenylmethyl, weiß	135—140°, rote Flüssigkeit	Gomberg u. Sullivan jr., ebda. 1922, **44**, 1815

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
Peroxyd β-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2CO \cdot OC(C_6H_5)_2 \cdot C_{10}H_7$ farblose Kristalle	166°	Dies., 1817
Phenyl-xanthyl, gelb	166—168°	Gomberg u. Schoepfle. ebda. 1917, **39**, 1665
Peroxyd	219° (Zers.)	Gomberg u. Cone, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 158
p-Tolyl-xanthyl, gelb	156—158°	Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1666
Peroxyd	212°	Gomberg u. Cone. l. c. 166
p-Chlorphenyl-xanthyl, gelb	149—151°	Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1666
Peroxyd	213°	Gomberg u. Cone. l. c. 176
α-Naphthyl-xanthyl, gelb	175—177°	Gomberg u. Schoepfle, l. c. 1668
Peroxyd, farblos	228—230° (Zers.)	
Phenyl-pheno-β-naphtho-xanthyl, gelb	212—214°	Dies., 1669
Peroxyd, farblos	wird dunkel bei 225°, schmilzt bei 229°	Dies., 1669
2, 2'-Sulfonido-triphenylmethyl, schwachgelb	180° (Zers.)	Gomberg u. Britton, ib. 1921, **43**, 1948
Peroxyd, farblos	238—239° (Zers.)	
$\left[\begin{matrix} o\text{-}HO \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\! C\right]$	nicht isoliert	Gomberg u. Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 190
Peroxyd $\left[\begin{matrix} o\text{-}HO \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\! C\text{-}O\text{-}\right]_2$	farblos, Schmp. 131°	
$\left[\begin{matrix} o\text{-}C_7H_7O \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\! C\right]$	nicht isoliert	Dies., das.

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
Peroxyd	schneeweiß, Schmelzpunkt 153°	
$\left[\begin{matrix} o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \gg C \right]_2$	Di-o-methoxy-hexaphenyläthan, farblos, wird beim Trocknen gelblich, gibt tieforangefarbige Lösungen, Schmp. 117 bis 121°	
Peroxyd	schwerlöslich, Schmp. 160—161° (Zers.)	Gomberg u. Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 207
$\left[\begin{matrix} p\text{-}C_6H_5CH_2O \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \gg C \right]_2$	p-Benzyloxy-triphenylmethyl (bzw. sein Dimeres), praktisch farblos (od. schwachgelb), wird in einer CO_2-Atmosphäre bei 125° dunkel und schmilzt bei 142 bis 145°. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt	
Peroxyd	farblos, Schmp. 171°	
$\left[\begin{matrix} p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \gg C \right]_2$	p-Methoxytriphenylmethyl (bzw. sein Bimeres) ist praktisch farblos, beginnt bei 125° zu dunkeln u. schmilzt unscharf bei 145—150°	
Peroxyd	löslich in C_6H_6, $CHCl_3$ oder CCl_4, farblos, Schmp. 157°	
$\begin{matrix} \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle C—C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ O \\ \cdot \\ O \\ \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle C—C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{matrix}$	p-Anisyl-biphenylenmethyl-peroxyd; aus dem bei 149° schmelzend. Chlorid wurde durch mol. Silber das freie Radikal u. dieses	Dies., 220

Triarylmethyle	Schmelzpunkt	Autor
$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \quad O- \\ \text{C} \\ \text{(Fluoren-Gerüst)} -OCH_3 \end{array}\right)_2$	durch Sauerstoff in das Peroxyd verwandelt, dessen Schmelzpunkt 192° war (also übereinstimmend mit Schlenk u. Mair, s. o.). Es war aber verschieden von dem Peroxyd, das aus dem belichteten p-Methoxy-Triphenylmethyl durch Sauerstoff erhalten worden war, dessen Schmp. war 200° (Zers.), und es entsprach dem 9-Phenyl-3-methoxy-fluoryl-peroxyd, dieses wurde auch synthetisch dargestellt	

11. Destillation, bzw. Einwirkung der Wärme. Beim Destillieren des Triphenylmethyls unter vermindertem Druck (19 mm) beobachteten Gomberg und Cone eine Zersetzung bei 208°, indem Triphenylmethan überging[67]). Diese Zersetzung ähnelt derjenigen, die das Triphenylmethyl in siedendem Xylol erfährt, Wieland[68]) erhielt dabei Triphenylmethan und interpretiert die Reaktion folgendermaßen:

$$4\,(C_6H_5)_3C \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH + [(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4-]_2.$$

Daneben scheinen noch andere Körper zu entstehen, namentlich wenn das Erhitzen bei tieferen Temperaturen (100°) vorgenommen wird[69]).

[67]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2037.

[68]) Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 200, 202.

[69]) J. Schmidlin und Garcia-Banùs, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 1350.

12. Peroxydbildung. Reinheitsprüfung der Triarylmethyle. Eine der charakteristischen Eigenschaften der freien Triarylmethyle ist die energische Absorption des Sauerstoffs unter Bildung der in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslichen Peroxyde, z. B.

$$2\,(C_6H_5)_3C + O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3.$$

Die Reaktion wurde zuerst von M. Gomberg und L. H. Cone[70]) quantitativ untersucht[71]), indem sie einerseits gasvolumetrisch die von einer bekannten Gewichtsmenge des Triphenylmethyls absorbierte Sauerstoffmenge ermittelten, andererseits die aus einer gegebenen Menge des gelösten Triphenylmethyls durch Sauerstoffwirkung abgeschiedene Menge des Peroxyds gewichtsanalytisch bestimmten. Hierbei ergab sich nun, daß beide Methoden nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen, indem der gasvolumetrisch gemessene Verbrauch an Sauerstoff dem einer quantitativen Bildung des Peroxyds nahezu entspricht, während die durch Wägung ermittelte Peroxydmenge nur etwa 80 Proz. der theoretischen darstellt.

Die Sauerstoffabsorption hat nun Gomberg bei seinen Versuchen nicht nur zum Nachweis, sondern auch zur Prüfung des Reinheitsgrades aller freien Radikale benutzt. Wir geben daher eine Beschreibung dieser

---

[70]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 3538.

[71]) Die Bildung der Peroxyde ist ein exothermischer Vorgang (Gomberg und Cone, a. a. O. 3542). Schmidlin, Compt. rend. 1904, **139**, 733, Ann. chim. et phys. 1906, (8) **7**, hat in der Berthelot'schen Bombe folgende Verbrennungs- und Bildungswärmen ermittelt:

	Verbrennungswärme		Bildungswärme
	bei konst. Volumen	bei konst. Druck	
Triphenylmethyl	2377,7 Cal.	2380 Cal.	— 71 Cal.
Triphenylmethyl-peroxyd	4632,8 „	4636 „	— 18 „
Essigesterverbindung des Triphenylmethyls . . .	5275,9 „	5281 „	— 9 „

Versuchsanordnung und eine Skizze des Apparates[72]: *A* (Fig. 5) stellt eine Drechselsche Flasche von 175 ccm Fassungsraum dar und dient als Absorptionsgefäß; der Seitenarm der Flasche ist abgeschmolzen und das innere Rohr bis kurz vor der oberen Mündung abgeschnitten, — der obere Glasstopfen wird zur Sicherung des Verschlusses noch mit Paraffin verschmolzen. Zur Aufnahme des freien Radikals (0,5—1,0 g) dienen dünnwandige Proberöhrchen, die mit Brombenzol aufgefüllt und schnell zugeschmolzen werden (oder man nimmt das Triarylmethylchlorid, gibt dazu molekulares Silber und füllt mit C_6H_5Br auf). Das Proberöhrchen wird alsdann in die Drechsel-Flasche getan und mit 25 ccm Brombenzol übergossen. Die Flasche wird mit Paraffin verschlossen und in ein Wasserbad von konstanter (Zimmer-) Temperatur gebracht, wobei durch einen Gummischlauch *G* die Verbindung mit einer Gasbürette *B*, die von einem Wassermantel umgeben ist, hergestellt wird. Der Apparat wird jetzt mit trockenem Sauerstoff gefüllt, nach der Einstellung einer konstanten Temperatur wird durch Schwenken der Flasche das Proberöhrchen zerbrochen. Die Sauerstoffabsorption setzt sofort ein und ist meist nach wenigen Minuten beendet. Die absorbierte Sauerstoffmenge wird dann an der Bürette *B* abgelesen.

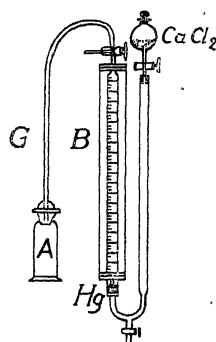



Fig. 5.

Aus den Beispielen S. 88 u. 89 ist zu ersehen, daß nur in wenigen Fällen die Reaktion die theoretischen 100 Proz. aufweist. Die Superoxydbildung erreicht also einen Gleichgewichtszustand bei etwa 90 bis 95 Proz., oder sie wird zu einem gewissen Betrage von Nebenreaktionen begleitet, indem lösliche Oxydationsprodukte (vielleicht höhere Oxyde?) sich bilden.

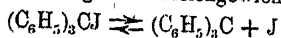
---

[72]) Gomberg und Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, 39, 1661.

Absorbierte Sauerstoffmenge in Prozenten, entsprechend der Gleichung: $2\,(Ar)_3C + O_2 = (Ar)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(Ar)_3$.

Triarylmethyl	Absorbierte Sauerstoffmenge, gasvolumetrisch gemessen:	Autor
Triphenylmethyl [73])	95,5 % der Theorie t = 23°, p = 745 mm Druck	Gomberg u. Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1664
α-Naphthyl-diphenyl-methyl	91,5 %, t = 30°, p = 743 mm	Dies, a. a. O.
Phenyl-xanthyl	92,3 %, t = 23°, p = 733 mm	" "
p-Tolyl-xanthyl	96,2 %, t = 23°, p = 744 mm	" "
p-Chlorphenyl-xanthyl		
nicht vorher erhitzt	86,5 %, t = 23°, p = 741 mm	" "
erhitzte Probe	21,5 %, t = 23°, p = 741 mm	" "
α-Naphthyl-xanthyl	94,3 %, t = 23°, p = 735 mm	" "
Phenyl-pheno-β-naphtho-xanthyl	94,5 %, t = 23°, p = 741 mm	" "
Diphenyl-α-naphthyl-methyl	95—99 %	Gomberg u. Schoepfle, ebda. 1919, **41**, 1661
Das gewogene Peroxyd ergab nur 86 % der theoretischen Menge		

[73]) Triphenylmethylperoxyd entsteht auch aus dem Triphenylmethyljodid, da dieses in Lösung dem Gleichgewichtszustand

$$(C_6H_5)_3CJ \rightleftarrows (C_6H_5)_3C + J$$

entspricht; Luftsauerstoff fällt daher aus der Lösung quantitativ das Peroxyd (Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 1226). Wird eine benzolische Lösung von Triphenylmethylchlorid mit einer 10 proz. Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser versetzt und durch einen CO_2-freien Luftstrom durchgemischt, bis das Benzol verdampft ist, so erhält man ebenfalls das Peroxyd (Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3155).

Den leichten Zerfall der Triarylmethyljodide $(Ar)_3C \cdot J$ in Triarylmethyl und freies Jod kann man vielleicht auch folgendermaßen deuten. Wir betrachten die Triarylmethylhalogenide als typische Salze, die in Kristallform ein richtiges Ionengitter besitzen werden. Auf Grund der großen Leitfähigkeit der Triarylmethylhalogenide in gelöstem Zustande wird das Triarylmethyl-Kation $(Ar)_3C^+$ ein großes Ionisierungspotential haben, demgegenüber das Jod als Anion eine relativ geringe Elektroaffinität besitzt. Nehmen wir nun mit K. Fajans (Naturwissenschaften, 1923, 165) an, daß die Elektronenhüllen deformierbar sind und das Jodion J^- durch ein starkes Kation leicht eine erhebliche Deformation erleidet, indem sein Elektron ganz zu dem Kation herübergezogen werden kann, so wäre es verständlich, daß das Triarylmethyl-

Triarylmethyl	Absorbierte Sauerstoffmenge, gasvolumetrisch gemessen:	Autor
Diphenyl-β-naphthyl-methyl	100 (bis 102)%	Gomberg u. Sullivan jr., ebda. 1922, **44**, 1817

Durch die Wägung des aus dem freien Radikal in ätherischer Lösung gebildeten Peroxyds wurden 72 Proz. gefunden, während die Ausbeute aus einer benzolischen Lösung nur 46 Proz. betrug. (Hiernach scheint die Peroxydbildung je nach der Natur des Solvens bei einem verschiedenen Gleichgewichtszustand Halt zu machen.)

Triarylmethyl	Absorbierte Sauerstoffmenge, gasvolumetrisch gemessen:	Autor
2,2'-Sulfonido-triphenyl-methyl	97—100%	Gomberg u. Britton, Journ. Amer. Chem. Soc. 1921, **43**, 1949
Die gewichtsanalytisch bestimmte Menge ergab nur 74—81%		
p-Benzyloxy-triphenyl-methyl	99,2—101,4% der Theorie	Gomberg u. Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923. **45**, 213, 218
Dagegen betrug die isolierbare und gewogene Menge des Peroxyds nur 90% der theoretischen Ausbeute		
p-Methoxy-triphenyl-methyl	100,6—101,5%	
Die gewogene Menge des kristall. Peroxyds betrug nur 79—82%		
o-Methoxy-triphenyl-methyl	92,6—95,6% der Theorie	Gomberg u. D. Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 201 203
Die tatsächlich gebildete Menge des isolierten Peroxyds betrug nur 82%		
o-Benzyloxy-triphenyl-methyl	$\geqq$ 88%	

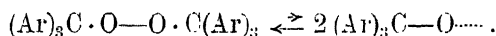
Die Peroxydbildung wurde am Reaktionsgemisch $(Ar)_3CCl$ + Ag vorgenommen, die gleichzeitig stattfindende Abspaltung von HCl bewirkt teilweisen Zerfall, daher ist die absorbierte Sauerstoffmenge veränderlich und um so geringer, je länger das Chlorid + Ag geschüttelt wurden

Triarylmethyl	Absorbierte Sauerstoffmenge, gasvolumetrisch gemessen:	Autor
Tri-β-naphthylmethyl	95%	Tschitschibabin u. Korjagin, Journ. prakt. Chem. 1913, **88**, 516

---

jodid so unbeständig ist: Das Elektron des Jodions wird von dem Kation $(Ar_3)C$ eingefangen, und es bilden sich die elektrisch neutralen Molekeln $[(Ar)_3C]_2$ und J_2.

13. Spaltung der Peroxyde bei höheren Temperaturen. Molekulargewichte der Peroxyde. Die Schwerlöslichkeit der farblosen kristallinischen Peroxyde $(Ar)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(Ar)_3$ hat sie bisher als kein bequemes Objekt für osmotische Molekulargewichtsbestimmungen erscheinen lassen. Trotzdem sollte ihrem Zustande in der Lösung mehr Interesse entgegengebracht werden, indem theoretisch die Möglichkeit einer Spaltung der Molekel zuzulassen ist. Es könnte z. B. die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen gelöst werden, also die Bildung von Derivaten mit ungesättigtem (einwertigem) Sauerstoff stattfinden, etwa nach der Gleichung

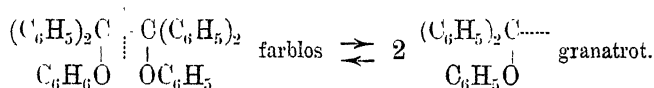
$$(Ar)_3C \cdot O—O \cdot C(Ar)_3 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C—O\cdots.$$

Die Möglichkeit einer Dissoziation der Peroxyde in der Lösung wird durch die Ergebnisse der wenigen vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen nahegelegt, sie tritt auch sinnfällig hervor bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der festen farblosen Peroxyde, indem dieser eigentlich ein Zersetzungspunkt unter Färbung der Schmelze ist.

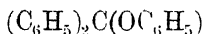
	$M_{theor.}$	Lösungsmittel	Konzentr.	$M_{gef.}$	$\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} = i$
Triphenylmethyl-peroxyd[74]) $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$	518	CS_2, ebulliosk.	0,60	406	1,28
Die Lösungen waren bei der Ablesung gelblich bis gelb gefärbt	—	C_6H_6, ebull.	1,3	448	1,16
Tri-p-tolylmethyl-peroxyd[75]) $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$	602	C_6H_6, kryosk.	1,1	545	1,10

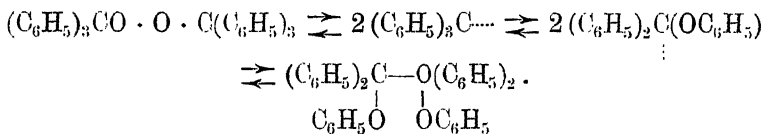
Da diese Messungen von einem so geschickten Experimentator, wie es Gomberg ist, herstammen, so können die bis zu 28 Proz. reichenden Dissoziationsgrade nicht ohne weiteres als Versuchsfehler hingestellt werden.

[74]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3156.
[75]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 1630.

Auf einem anderen Wege ist Wieland[76]) zu der Annahme derselben Radikale $(C_6H_5)_3CO$ gelangt. Als er Triphenylmethylperoxyd in luftfreier Kohlensäureatmosphäre mit Xylol am Rückflußkühler kochte, konnte er ein isomeres Zwischenprodukt des Peroxyds (75 Proz. Ausbeute) kristallinisch erhalten, und zwar den Diphenyläther des Benzpinakons $(C_6H_5)_2C \cdot (OC_6H_5) \cdot C(OC_6H_5) \cdot (C_6H_5)_2$, einen farblosen, unter Kohlensäure bei 150° gelbwerdenden, bei 215° zu einer granatroten Flüssigkeit schmelzenden Körper. In heißem Naphthalin wird die Lösung ebenfalls granatrot, um beim Abkühlen stark zurückzugehen. Wieland nimmt hierbei eine Spaltung an, ähnlich der des farblosen Hexaphenyläthans in gelbes Triphenylmethyl:

$$\underset{C_6H_5O}{(C_6H_5)_2C} \vdots \underset{OC_6H_5}{C(C_6H_5)_2} \text{ farblos} \rightleftarrows 2 \underset{C_6H_5O}{(C_6H_5)_2C\cdots} \text{ granatrot.}$$

Das neue Radikal Diphenyl-phenoxy-methyl:

$$(C_6H_5)_2C(OC_6H_5)$$

verhält sich ähnlich wie Triphenylmethyl, bzw. ist ebenfalls autoxydabel. Der Umlagerung des Triphenylmethylperoxyds in den Benzpinakonäther läßt Wieland primär eine Spaltung des Peroxyds in das Radikal $(C_6H_5)_3 C—O\cdot\cdot$ vorausgehen, sekundär setzt dann dessen Umlagerung in Diphenyl-phenoxymethyl ein:

$$(C_6H_5)_3CO \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C\cdots \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2C(OC_6H_5) \rightleftarrows \underset{C_6H_5O}{(C_6H_5)_2C}—\underset{OC_6H_5}{O(C_6H_5)_2}\,.$$

Gomberg und R. L. Jickling[77]) haben diese Auffassung Wielands über die Konstitution des Diphenyl-

[76]) Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 2551.

[77]) Gomberg und R. L. Jickling, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, 37, 2575.

äthers des Benzpinakons und die Dissoziation desselben in das freie Radikal Diphenyl-phenoxy-methyl bestätigen können.

14. Asymmetrisches dreiwertiges Kohlenstoffatom. Vom stereochemischen Standpunkte aus bietet sich noch das interessante Problem dar, ob der asymmetrische dreiwertige Kohlenstoff $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} > C$ optisch aktiv sein kann. M. Gomberg und L. H. Cone[78]) haben zuerst diese Frage angeschnitten. Lösungen des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$ von verschiedener Konzentration ergaben im polarisierten Licht erwartungsgemäß keine optisch aktiven Eigenschaften. Das Verhalten eines Methyls etwa von der Konstitution $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \cdot C_6H_5 \\ Cl \cdot C_6H_4 \end{matrix} > C$ bleibt noch zu ermitteln. J. Schmidlin und A. Garcia-Banùs[79]) haben versucht, Phenyl-biphenyl-naphthyl-carbinol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ \alpha\ C_{10}H_7 \end{matrix} > C \cdot OH$ mit optisch aktiven Substanzen zu kombinieren, um zu einer Spaltung in die optisch aktiven Komponenten zu gelangen; die Darstellung des Methylesters gelang nicht, ebenso gelang nicht die Veresterung mit Camphersäure oder Camphersulfonsäure.

15. Additionsverbindungen (Solvate, Solvatation). Als P. Walden[80]) 1899 die ersten orientierenden Messungen über das flüssige Schwefeldioxyd als ein neues Lösungsmittel für Elektrolyte mitteilte, hob er die abnormen Erscheinungen (Abweichungen von den osmotischen Gesetzen, Auftreten von intensiven Färbungen u. a.) hervor und suchte sie mit einer chemischen Wechselwir-

---

[78]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2036.
[79]) Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3187.
[80]) P. Walden, Ber. d. chem. Ges. 1899, **32**, 2863.

kung zwischen Salz und Solvens zu verknüpfen. Da nach dem Abdunsten des Lösungsmittels SO_2 das ursprüngliche Salz zurückerhalten wurde, konnte es sich bei den erwähnten Anomalien nur um lockere Additionsverbindungen (Solvate) handeln. Eine eingehende Untersuchung [81]) der Systeme Salz + SO_2 (gasförmig und flüssig) zeigte Farbänderungen von gelb bis rot, je nach der Natur der binären Salze, und führte zur Isolierung des kristall. Solvats $KJ \cdot 4\, SO_2$ und zur Diagnostizierung einer bei tiefen Temperaturen ($t = -60°$) sich ausscheidenden noch SO_2-reicheren Verbindung $KJ \cdot (SO_2)_{14}$, welche beide intensiv gelb gefärbt waren. Daß jedoch das Auftreten der Färbung kein notwendiges Charakteristikum für das Vorhandensein und die Größe der Ionenspaltung ist, zeigte sich ebenfalls [82]), und zwar

gelbe Lösungen lieferten:				$t = 0°$	farblos lösten sich:			
KJ [80])		$N(CH_3)_4J$ [80])			KBr [80])		$N(CH_3)_4Br$ [81])	
v	μ	v	μ		v	μ	v	μ
24,3	45,0	14,2	81,4		29,4	30,5	32	83,4
36,9	49,7	50.4	89,3		50,2	33,2	64	94.5

Was nun die freien Radikale, die Halogenide der Triarylmethyle, die Carbinole u. ä. betrifft, so ist z. B. für die vom Triphenylmethyl derivierenden Verbindungen die Bildung von festen farbigen Additionsverbindungen und von gelbgefärbten Lösungen in Schwefeldioxyd charakteristisch. Das farblose Triphenylcarbinol löst sich in SO_2 hellgelb auf, diese Lösung ist ein relativ guter Stromleiter, während das farblose Trimethylcarbinol $(CH_3)_3COH$ sich farblos löst und praktisch nichtleitend ist [82]). Das farblose Zinntetrachlorid $SnCl_4$ löst sich farblos und liefert eine kaum leitende Lösung, das farblose Triphenylmethylchlorid gibt eine gelbe Lösung und leitet ebenso gut wie etwa Monomethylammoniumchlorid; die Doppelverbindung $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$ löst

---

[81]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. physik. Chem. 1901, **39**. 589; 1903, **42**. 432.

[82]) P. Walden, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2022 ff.

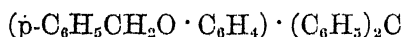
sich aber in Schwefeldioxyd mit intensiv gelber Farbe, und diese Lösung ist ein vorzüglicher Elektrolyt [82]).

Verallgemeinernd läßt sich wohl sagen, daß die Komplexbildung — etwa im Sinne A. Werners — eine wesentliche, vielleicht notwendige Vorbedingung für die Ionisation dieser Gruppen von Haliden ist. Etwas ähnliches kennen wir ja auch bei den typischen Elektrolyten, bei denen durch Zusammenlagerung von Neutralmolekeln bzw. Umlagerung von einem Neutralteil an ein Ion die Elektrolytnatur verstärkt und eine erhöhte Ionenspaltung bedingt wird.

Daß die Triarylmethylhalogenide tatsächlich auch feste und gefärbte Molekülverbindungen mit Schwefeldioxyd liefern können, beweist das von Schlenk [83]) isolierte Derivat des gutleitenden Tribiphenylmethylchlorids $(C_6H_5C_6H_4)_3CCl \cdot 4\,SO_2$, welches in fuchsinartigen Kristallen erhalten werden kann. Auch das in Schwefeldioxydlösung leitende freie Radikal Tribiphenylmethyl $(C_6H_5C_6H_4)_3C$ gibt beim Verdunsten der violettroten Lösung ganz ähnliche fuchsinartige Kristalle der Additionsverbindung.

Diphenyl-α-naphthylmethyl bildet dagegen keine Additionsprodukte mit den Lösungsmitteln [84]).

p-Benzyloxy-triphenylmethyl

$$(p\text{-}C_6H_5CH_2O \cdot C_6H_4) \cdot (C_6H_5)_2C$$

gibt unter den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Äthern, Estern, Ketonen, Kohlenwasserstoffen und Acetonitril bzw. CS_2) nur mit Äthyläther eine Molekularverbindung, und zwar annähernd 1 Äther + 2 Mol. Triarylmethyl [85]). Ebensowenig gab p-Methyl-triphenylmethyl — auch nicht mit Äther — ein festes Additionsprodukt (Dieselben, l. c.).

---

[83]) Schlenk, Weickel und Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. **372**, 10 f., vgl. a. Straus und Dützmann, Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 67.

[84]) Gomberg und Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1919, **41**, 1686.

[85]) Gomberg und Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 215.

Zusammenhang zwischen der Dissoziationsfähigkeit der Triarylmethyle und der Fähigkeit ihrer Halogenchloride (Carbinolchloride), Molekularverbindungen zu bilden [Schlenk u. Herzenstein[83])].

	Diss.-Grad in C_6H_6	Addition d. Triarylmethylchloride $(Ar)_3CCl$ mit Phenol	mit SO_2	
Tribiphenylmethyl, gibt mit SO_2 fuchsinartige Additionsprodukte	100 %	Anlagerung, Lösung in Phenol blauviolett	Lösung tiefviolett, gibt krist. $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + SO_2$	
Phenyldibiphenylmethyl	etwa 80 %	Anlagerung, Lösung in Phenol violettrot	tiefrote Lösung, gibt beim Verdunsten unveränd. $(Ar)_3CCl$	labile Anlagerungsprodukte
Diphenylmonobiphenylmethyl	etwa 10 %	Anlagerung, Lösung in Phenol ist rot	orangerote Lösung, beim Verdunsten unverändert. Chlorid $(Ar)_3CCl$	labile Anlagerungsprodukte
Triphenylmethyl	etwa 0 (27 %)	(Zersetzung)	gelbe Lösung, beim Verdunsten unverändertes $(Ar)_3CCl$	labile Anlagerungsprodukte
$SO_2 < {C_6H_4 \atop C_6H_4} > C \cdot C_6H_5$	etwa 33 %	—	in Benzol orangefarbig, mit CS_2 krist. es zusammen (Gomberg u. Britton, 1921, l. c.)	
Diphenyl-β-naphthylmethyl		—	rotgelb in Benzol, krist. mit Methylbutylketon, vermutlich auch mit Cyklohexan, Benzol u. a. (Gomberg u. Sullivan, 1922, l. c.)	

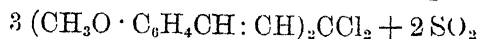
Auch für eine andere Klasse von Halogenderivaten mit Elektrolytcharakter haben F. Straus[86]) und J. Lutz[87]) (1909), bzw. A. Ackermann teilweise solche farbige Verbindungen mit Schwefeldioxyd isolieren, teilweise die Farbenänderungen anschaulich verfolgen können.

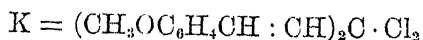
---

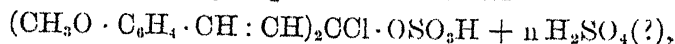
[86]) Straus, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 342.

[87]) Straus, G. Lutz und W. Hüssy, Lieb. Ann. Chem. 1910, **374**, 40 ff.

Das hellgelbe Chlorbromid des p-p-Dichlorbenzalacetophenons $ClC_6H_4 \cdot CH : CHC(ClBr)C_6H_4Cl$ gibt mit wenig SO_2 eine schwach gelbliche Lösung, die beim Verdünnen schön violettrosa gefärbt ist: Konzentrieren bringt wieder die Farbe zum Verschwinden, und Abdunsten des SO_2 regeneriert die hellgelben Kristalle [86]). Das feste Ketochlorid $(CH_3OC_6H_4CH : CH)_2 \cdot CCl_2$ färbt sich beim Überleiten von SO_2 intensiv grün, und die intensiv blaugefärbte Lösung in SO_2 hinterläßt beim Verdunsten einen grünen goldglänzenden Rückstand, der die Zusammensetzung

$$3\,(CH_3O \cdot C_6H_4CH : CH)_2CCl_2 + 2\,SO_2$$

hat, — die Lösung dieses Additionsproduktes in Benzol oder Schwefelkohlenstoff ist farblos und in die Komponenten gespalten [88]). Dasselbe Ketochlorid gibt auch noch andere Komplexverbindungen [87]), z. B. wenn

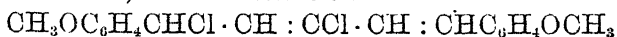
$$K = (CH_3OC_6H_4CH : CH)_2C \cdot Cl_2$$

bedeutet:

mit Phosphorpentachlorid: $K \cdot PCl_5$, grünes Kristallpulver,
„ Mercurichlorid: $K \cdot 4\,HgCl_2$, violette Kristalle,
„ Thionylchlorid: $K \cdot SOCl_2$, grüner Niederschlag, in Thionylchlorid mit blauer Farbe löslich (ähnlich wie in Acetylchlorid).
„ Phosphoroxychlorid: als grünes Öl durch Benzol gefällt,
„ Schwefelsäure: grünglänzende Blättchen
$(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CCl \cdot OSO_3H + n\,H_2SO_4$(?), wird aus der blaugefärbten Lösung des Ketochlorids K in Dimethylsulfat durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt,
„ Salzsäure: dunkelgrünes Pulver $K \cdot HCl$,
„ Benzylcyanid: grünes Produkt $K \cdot (C_6H_5CH_2CN)_x$.

Acetonitril, Propionitril und Benzonitril lösen das Ketochlorid K mit schwach blauer Farbe.

---

[88]) Straus und Dützmann, Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 60.

Dieses gelbliche Keto-Chlorid, dem Straus und Dützmann[88]) die Konstitution

$CH_3OC_6H_4CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CHC_6H_4OCH_3$

zuerteilen, hat in Schwefeldioxyd ein großes Leitvermögen. Da nun Thionylchlorid[89]) $SOCl_2$, sowie Phosphoroxychlorid[89]) $POCl_3$, ebenso wie Acetylchlorid[90]), Benzylcyanid[90]), noch mehr aber Schwefelsäuredimethylester[90]), Acetonitril[90]) und Propionitril[90]) ein ausgeprägtes Dissoziationsvermögen haben, so läßt sich mit großer Sicherheit vorhersagen, daß die obengenannten farbigen Komplexe, bzw. gefärbte Lösungen des besprochenen Ketochlorids auch in diesen Medien ein meßbares Leitvermögen, etwa von der Größenordnung der alkylierten Ammoniumsalze, haben werden.

Das Dargelegte läßt sich auch auf die nachfolgenden, von F. Straus untersuchten Halogenide übertragen (Derivate des p, p-Dimethoxybenzalacetophenons):

Dichlorid: $CH_3O \cdot C_6H_4CHClCH{:}CCl \cdot C_6H_4OCH_3$, rein weiß (Schmp. 77—78°), die Schmelze ist grün gefärbt (Bildung freier Radikale? P. W.), in Schwefeldioxyd mit intensiver violetter Farbe löslich[91]), — diese Lösung ist ein sehr guter Stromleiter[92]) (Dissz.-Konst. = 0,027), gibt beim Fällen mit Petroläther keine Komplexverbindung, dagegen sind leicht isolierbar[91]):

mit Mercurichlorid: $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot 4\,HgCl_2$, braunviolette Nädelchen,

„ Phosphorpentachlorid: $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot PCl_5$, grüngelbe Blättchen,

„ Chlorwasserstoff: $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot HCl$, blaue Nädelchen,

„ Jod: $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 \cdot J_4$, dunkle Kristalle,

„ konz. Schwefelsäure: violette Lösung, die derjenigen in SO_2 gleicht;

---

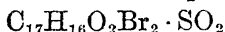
89) Walden, Zeitschr. anorg. Chem. 1900, **25**, 212, 216.

90) Walden, Zeitschr. physik. Chem. 1905, **54**, 165, 174, 181—194.

91) Straus und Krier, Lieb. Ann. Chem. 1910, **374**, 143 ff., 168 ff., 187 ff.

92) Straus und Dützmann, Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 52 ff.

Acetylchlorid gibt ebenfalls eine tiefviolette Lösung, Nitrile ($C_6H_5CH_2CN$, C_6H_5CN und CH_3CN) geben hellblaue Lösungen.

Dibromid: $CH_3O \cdot C_6H_4CHBr \cdot CH : CBr \cdot C_6H_4OCH_3$, zitronengelbe Prismen, Schmelzp. 63—64° [91]) (die Schmelze ist grün gefärbt [s. o.]). Die violettblaue, in größerer Verdünnung rein indigoblaue SO_2-Lösung ist ein sehr guter Elektrolyt (K = 0,024) [92]) und gibt beim Fällen mit Petroläther eine Komplexverbindung

$$C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot SO_2$$

in blaugrünen Kristallen ([91]), l. c. p. 175).

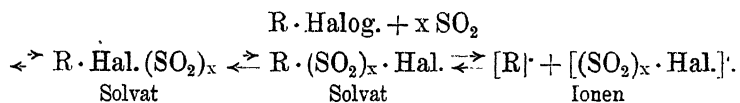
Andere Komplexverbindungen sind: $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot 3\,HgBr_2$, violett; $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot Br_2$, mattgrün; $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot (J_2)_2$, grün; durch konz. Schwefelsäure in Dimethylsulfatlösung wird ein grünes Sulfat gefällt; Bromwasserstoff gibt in der CS_2 + Petroläther-Lösung des Dibromids eine Fällung des violetten Hydrobromids $C_{17}H_{16}O_2Br_2 \cdot HBr$. Auch mit Thionylchlorid entsteht eine Fällung, und Nitrile geben hellblaue Lösungen.

Chlorbromid: $CH_3OC_6H_4CHBr \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4OCH_3$ [91]), zitronengelbe Prismen, Schmp. 70—71° (die Schmelze ist grün [s. o.]). Die intensiv violett gefärbte Lösung in SO_2 ist ein sehr guter Stromleiter [92]) (Dissoz.-Konst. K = 0,045) und gibt ein grünes kristallinisches Additionsprodukt. Stabiler sind die Komplexe mit Mercuribromid $C_{17}H_{16}O_2BrCl \cdot 2\,HgBr_2$, das Perbromid $C_{17}H_{16}O_2ClBr \cdot Br_2$, das Perjodid, Hydrobromid u. a.

Beachtet man in den oben erwähnten Fällen 1. die zeitliche Zunahme des Leitvermögens bei gleichzeitiger Zunahme der Färbung, bzw. 2. die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit, der ein Verschwinden der Färbung parallel geht, so erscheint es naheliegend, Additions- und Umlagerungsvorgänge in der Lösung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel ursächlich mit dem Auftreten der Elektrolytnatur dieser Körper zu verknüpfen.

Der Temperatureinfluß auf diese intramolekularen und intermolekularen Vorgänge verdient dann eine besondere Beachtung. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden bei höherer Temperatur die Solvate zerfallen und die Solvatbildung wird zurückgedrängt werden. Ist nun die Solvatation eine Vorbedingung für die Ionenspaltung, bzw. für die Bildung von Elektrolytmolekeln, so wird mit zunehmender Temperatur die Leitfähigkeit nicht entsprechend der Abnahme der Viscosität zunehmen, sondern infolge der Verringerung der Molekel- und Ionensolvate nur langsam ansteigen, bzw. ein Maximum passieren. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wird daher anormal sein. Bei einer gegebenen Temperatur muß daher ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Halogenid und SO_2 sich einstellen:

$$R \cdot Halog. + x\,SO_2$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{Solvat}}{R \cdot Hal. (SO_2)_x} \rightleftarrows \underset{\text{Solvat}}{R \cdot (SO_2)_x \cdot Hal.} \rightleftarrows \underset{\text{Ionen}}{[R]^{\cdot} + [(SO_2)_x \cdot Hal.]'}.$$

Eine Vermehrung der Menge des Lösungsmittels, bzw. eine Verdünnung verschiebt das Gleichgewicht von links nach rechts, Temperaturerhöhung dagegen wird die umgekehrte Wirkung ausüben.

16. Farbe und ungesättigte Bindung. An den freien Triarylmethylen wird die in der organischen Chemie geläufige Ansicht, daß gefärbte Verbindungen meist ungesättigt sind, bestens bestätigt.

I. Ungefärbt sind:
$(Ar)_3CH$; Carbinole $(Ar)_3COH$, Halogenide $(Ar)_3CX$ u. a., Peroxyde $[(Ar)_3CO]_2$, die Bimeren $(Ar_3)CC(Ar)_3$.

II. Gefärbt und ungesättigt sind:
Freie Radikale $(Ar)_3C$ und ferner Solvate; ferner Molekülverbindungen der Halogenide $(Ar)_3CX$ (und Carbinole) mit $SnCl_4$, HgX_2, C_6H_5OH, SO_2, PCl_5, $SOCl_2$ usw.

Umgekehrt kann das Auftreten der Farbe, z. B. beim Erhitzen, Schmelzen, Lösen der Stoffe I, auf die Lockerung der Hauptvalenzkräfte, Schwächung der Elektroaffinität, be-

ginnende Loslösung der Bindungen (Ungesättigtwerden) zurückgeführt werden. Derart haben wir oben die beim Schmelzen der Peroxyde (s. S. 90), der Straus'schen Halogenide (s. S. 97) u. a. auftretenden Farbänderungen und Farbvertiefungen vermutungsweise der auftretenden Dissoziation in ungesättigte Radikale zugeschrieben. Ähnliches beobachten wir (ebenfalls als eine umkehrbare Reaktion) beim Erhitzen von anorganischen Metalloxyden: HgO rot $\rightleftarrows$ schwarz (in der Hitze), ZnO weiß $\rightleftarrows$ gelb, PbO gelb $\rightleftarrows$ braunrot, u. a.

Bei den freien Radikalen nimmt im allgemeinen die Farbvertiefung zu mit der Zunahme der Komplexität (bzw. des Radius) der eingeführten Aryle. J. Meisenheimer[93]) und K. Fajans[94]) verknüpfen die Farbvertiefung bei salzartigen Verbindungen mit der Verzerrung der Elektronenhülle bzw. Deformierung der Elektronenbahnen; W. Biltz[95]) bringt sie in Zusammenhang mit der unvollständigen Beanspruchung der Hauptvalenzkräfte.

Andere Typen des dreiwertigen Kohlenstoffs.

I. Metallketyle.

Die Metallketyle sind von W. Schlenk (1911) als ein neuer Typus $(Ar)_2C \cdot Met.$ der ungesättigten Radikale erkannt worden.

An die von Gomberg entdeckten Triarylmethyle als die vorbildliche Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff reihen sich nun die von W. Schlenk entdeckten Metallketyle, die einen anderen Typus von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff darstellen.

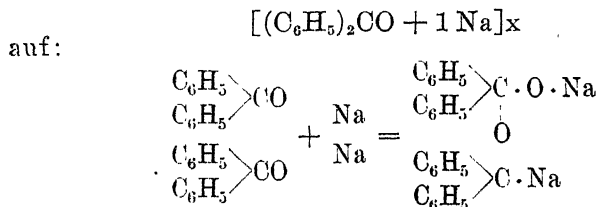
E. Beckmann und Th. Paul[1]) haben als Erste die wichtige Beobachtung gemacht, daß Diarylketone (Benzophenon, Phenyl-α-naphthylketon) in indifferenten Lösungsmitteln mit metallischem Natrium ohne Wasserstoffaus-

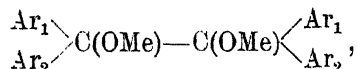
[93]) J. Meisenheimer, Zeitschr. physik. Chem. 1921, 97, 304.
[94]) K. Fajans, Naturwisssensch. 1923, 166.
[95]) W. Biltz, Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. 1923, 127, 169.
[1]) Beckmann und Paul, Lieb. Ann. Chem. 1891, 266, 1.

scheidung reagieren. Zwei Momente waren hierbei besonders bemerkenswert, erstens: die Bildung stark gefärbter Verbindungen, und zweitens: die außerordentliche Empfindlichkeit derselben gegen Sauerstoff. So lieferte metallisches Natrium mit einer ätherischen Lösung von Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ bei Luftabschluß eine dunkelblaue kristallisierte Verbindung 1 Benzophenon + 1 Na, welche mit Wasser je nach den Versuchsbedingungen Benzpinakon, Benzophenon und Benzhydrol oder nur Benzhydrol und Benzophenon lieferte. Zutritt von Sauerstoff entfärbte augenblicklich, und bei Einwirkung von CO_2 entstand ein gelbes Pulver, das mit Wasser sich zu Benzophenon und benzilsaurem Natrium umsetzte. Die Autoren stellten folgende Bildungsgleichung für ihr „Benzophenonnatrium"

$$[(C_6H_5)_2CO + 1\,Na]x$$

auf:

$$\begin{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> CO \\ \\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> CO \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C \cdot O \cdot Na \\ | \\ O \\ \\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C \cdot Na \end{matrix}$$

Acree[2]) wiederholte die obigen Versuche und gab den neuen gefärbten Metallverbindungen der Ketone die Formel

$$\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix} \!> C(OMe)—C(OMe) <\! \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix},$$

hiernach erscheinen sie als die Alkalisalze der Pinakone.

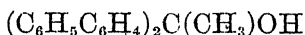
Wilh. Schlenk und Tob. Weickel[3]) haben diese Körper der Klasse der Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs beigesellt. Die Ähnlichkeit mit den freien Triarylmethylen $(Ar)_3C$ war durch die intensive Farbänderung sowie die ungemein leichte Oxydierbarkeit gegeben. Beides konnte nicht in Einklang gebracht werden mit der Pinakonformel von Acree. Das Benz-

[2]) Acree, Amer. Chem. Journ. 1903, **29**, 604.

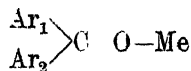
[3]) W. Schlenk und Weickel, Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1182.

pinakon gab in trockener ätherischer Lösung nicht mit metallischem Natrium, wohl aber mit 1½proz. Na-Amalgam dieselbe tiefblaue Verbindung des „Benzophenonnatriums", was nun mit der Beckmann-Paulschen Formulierung der letzteren nicht gut vereinbar ist.

Schlenk und Weickel gingen bei ihren Versuchen vom Di-biphenylketon $(C_6H_5C_6H_4)_2CO$ aus und erhielten daraus die Natrium-, bzw. Kaliumverbindung (in benzolischer oder ätherischer Lösung tief gefärbt). Die Zusammensetzung entsprach der Formel $[(R)_2CO \cdot K(Na)]x$. Die tiefgrüne ätherische Lösung wird durch Sauerstoff entfärbt, wobei eine voluminöse Ausscheidung auftritt, — die letztere regeneriert mit Wasser das Keton neben Natriumsuperoxyd. Mit Jod reagiert die Natriumverbindung ebenso prompt, indem quantitativ das Keton neben Natriumjodid gebildet wird. Jodmethyl scheidet dieselben Produkte aus, während die gelbgefärbte ätherische Lösung beim Schütteln mit Wasser entfärbt wird und nachher reines Di-biphenylmethylcarbinol

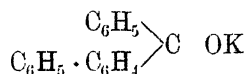
$$(C_6H_5C_6H_4)_2C(CH_3)OH$$

liefert. Molekulargewichtsbestimmungen der tiefgefärbten benzolischen Lösungen ergaben, daß die Verbindung in kolloidaler oder hochkomplexer Form vorliegt[4]).

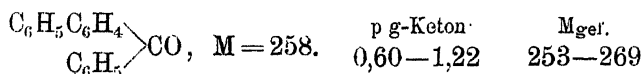
Aus dem Dargelegten schließen Schlenk und Weickel, daß diesen Metallverbindungen der Diarylketone die Formel

$$\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix} \!\!>\! C \quad O-Me$$

beizulegen ist und sie als Repräsentanten einer neuen Klasse von Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs aufzufassen sind.

[4]) Wir wollen darauf hinweisen, daß auch typische Ammoniumjodide in Benzollösungen sich wie Kolloide verhalten (P. Walden, Kolloid-Zeitschrift 1920, 27, 97), also umgekehrt aus dem obigen Verhalten geschlossen werden kann, daß die Metallketyle typischen Salzen gleichzustellen sind.

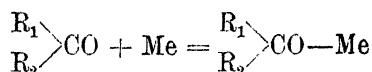
In einer ausführlichen Untersuchung belegen Schlenk und Thal[5]) diese Annahme durch neue Beobachtungen, und indem sie für die Körperklasse den Namen Metallketyle vorschlagen, lehren sie uns eine ganze Reihe derartiger Metallsalze kennen. Zum Nachweis der Molekulargröße benutzen sie ätherische Lösungen des Phenyl-biphenylketons, das sie in das Kaliumsalz

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C \quad OK$$

umsetzen. Diese für den monomeren Zustand der Körper maßgebenden Versuche wurden in zweierlei Art ausgeführt. Erstens wurde von einer Lösung des Phenyldiphenylketons in vollkommen trockenem Äther ausgegangen; als der Siedepunkt dieser Lösung konstant geworden war, wurden nacheinander einige blanke Stückchen Kalium hinzugegeben: die Salzbildung trat ein, die Lösung blieb klar und der Siedepunkt blieb konstant. Die Zahl der osmotisch wirksamen Molekeln hatte demnach weder eine Vermehrung noch eine Verminderung erfahren[6]). Zweitens wurde reiner trockener Äther als Siedeflüssigkeit, in einer Stickstoffatmosphäre, mit einigen blanken Stückchen Kaliummetall versetzt. Zu der konstant siedenden Flüssigkeit wurde portionenweise dasselbe Keton gegeben und die Erhöhung des Siedepunktes bestimmt; die Salzbildung erfolgte schnell, und trotzdem wiesen die Siedepunktserhöhungen nur solche Beträge auf, wie sie den zugegebenen Mengen des monomolekularen Systems entsprachen:

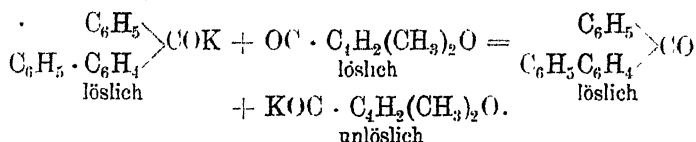
$$\begin{matrix} C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CO, \quad M = 258. \qquad \begin{matrix} p \text{ g-Keton} \\ 0{,}60-1{,}22 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} M_{gef.} \\ 253-269 \end{matrix}$$

[5]) Schlenk und Thal, Ber. d. chem. Ges. 1913, 46, 2840.

[6]) Eine Ionenspaltung ist theoretisch denkbar, ihre Wirkung könnte dann durch eine partielle Polymerisation der Salzmolekeln überlagert werden. Doch ist der Betrag der Ionisation auch für typische binäre Salze in Ätherlösung äußerst gering.

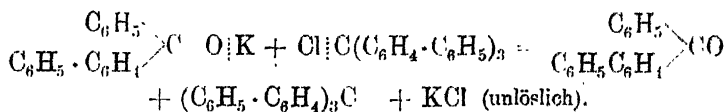
Durch diese Molargewichtsbestimmungen ist demnach eindeutig die monomolekulare Form der Metallketyle und ihre Bildung nach der Gleichung

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CO + Me = \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CO{-}Me$$

entschieden [7]).

Die Isolierung und das Trocknen der Metallketyle erfolgt — wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff — ähnlich wie bei Triarylmethylen (eine Apparatur für das Filtrieren und Trocknen geben die Autoren l. c., S. 2844 f.). Für die Darstellung der in Äther oder Benzol schwer löslichen oder unlöslichen Metallketyle verwendet man zweckmäßig die ätherische Lösung des Phenyl-biphenylketonkaliums, die man mit der Lösung des betreffenden Ketons (in Äther, Benzol oder Pyridin) zusammenbringt, z. B. Dimethylpyron $C_4H_2(CH_3)_2O \cdot CO$:

$$\underset{\text{löslich}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5 \cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>COK} + \underset{\text{löslich}}{OC \cdot C_4H_2(CH_3)_2O} = \underset{\text{löslich}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO}$$
$$+ \underset{\text{unlöslich}}{KOC \cdot C_4H_2(CH_3)_2O}.$$

Von den verschiedenen Metallen sind geeignet zur Bildung der Metallketyle: K, Na und Li, die ziemlich gleich stark reagieren, außerdem Magnesium in Form seines Amalgams oder nach der Aktivierung mit Jod (nach v. Baeyer) ; die Natur des Metalles beeinflußt nicht sichtbar die Farbe oder das chemische Verhalten, wohl aber die Löslichkeit.

Zur Veranschaulichung der Reaktionsfähigkeit der Metallketyle dient die momentane Umsetzung mit Tribiphenylmethylchlorid:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5 \cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\quad O \vdots K + Cl \vdots C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$$
$$+ (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \quad + KCl \text{ (unlöslich)}.$$

[7]) Denkbar wäre vielleicht auch eine Konstitution mit einwertigem O-Atom, z. B. $(Ar)_2\overset{}{\underset{IV}{C}}\!\!<\begin{matrix}Me\\ \underset{I}{O}\ldots\end{matrix}$?

Um die Bildung der Metallketyle zu erklären, überträgt Schlenk eine Vorstellung A. Werners, die derselbe zwecks Deutung der Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs geäußert hat, auch auf die Verhältnisse bei den Metallketylen: die Atomgruppen ...OK, ...ONa, allgemein ...OMe beanspruchen von dem Atom, an welches sie gebunden sind, einen abnorm großen Affinitätsbetrag, bzw. erschöpfen außerordentlich die gesamte Valenzkraft dieses Atoms.

Zusammensetzung und Farbe einiger Metallketyle.

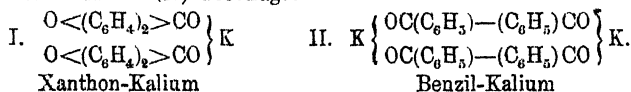
Verschiedene Metallketyle:	Farbe:
Dimethylpyron-Kalium, $C_4H_2(CH_3)_2O \cdot COK$	leuchtend zinnoberrotes Pulver
Chromonkalium + 1 Mol. Chromon[8]) . .	tieforangerot
1 Xanthonkalium + 1 Xanthon[8]) . . .	tiefblau
β-Benzpinakolin-Kalium $C_{26}H_{20}OK$	tiefrot
Phthalophenon-Kalium $C_{20}H_{14}OK$	schön dunkelrot
N-Methylisatin-Kalium $C_9H_7NO_2K$ . . .	tiefblau
O-Methylisatin-Kalium $C_9H_7NO_2K$ . . .	tiefviolett
m-Dibenzoyl-benzolkalium $C_{20}H_{14}O_2K$ . .	dunkelrot
p-Dibenzoyl-benzolkalium $C_{20}H_{14}O_2K_2$ (!) .	tiefrot
Benzil-Kalium $C_{14}H_{10}O_2K$	violett gefärbt
Furil-Kalium $C_{10}H_6O_4K$	schwarz
Phenanthrenchinon-Kalium $C_{14}H_8O_2K$ . .	dunkelbraun
p-Chinonkalium + 1 Chinon (wechselnde Zusammensetzung)	blaugrün
o-Benzochinon-Kalium (unbeständig), ferner Diphenylketon-Kalium $(C_6H_5)_2C : C—OK$, unbeständig	rot

Die Alkalisalze des Benzils haben auch H. Staudinger und A. Binkert[9]) untersucht; die Darstellung

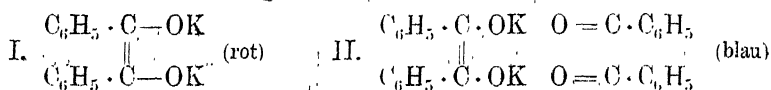
---

[8]) P. Pfeiffer (Organische Molekülverbindungen, 1922, S. 66) erteilt den mit 1 Kalium auf 2 Carbonyle gebildeten Schlenkschen Metallketylen aus Chromon, Xanthon (I) und Benzochinon die folgende Formulierung, welche R. Scholl, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 929, z. B. auch auf das blaue Benzil-Kalium (II) überträgt:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} O<(C_6H_4)_2>CO \\ O<(C_6H_4)_2>CO \end{matrix}\right\}K \qquad \text{II.}\quad K\left\{\begin{matrix} OC(C_6H_5)—(C_6H_5)CO \\ OC(C_6H_5)—(C_6H_5)CO \end{matrix}\right\}K.$$

Xanthon-Kalium — Benzil-Kalium

[9]) Helv. chim. Acta 1922, **5**, 703; Chem. Zentr. 1923, **1**, 421.

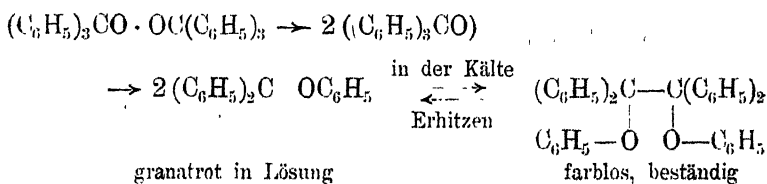
durch Addition von Kalium an Benzil gelang teils in der Lösung von flüssigem Ammoniak, reinere Präparate erhielt man aber in Benzollösungen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Mit 1 Mol K entsteht eine tiefblauviolette Lösung und ein schwarzvioletter Niederschlag, mit einem zweiten Mol K dagegen eine tiefrote Lösung und ein dunkelroter Niederschlag: Im Gegensatz zu Schlenk und Thal, wird die blaue Verbindung nicht als Metallketylderivat, sondern als das Chinhydron (II), die rote Verbindung als Stilbendiolkalium (I) betrachtet:

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C-OK \\ \| \\ C_6H_5\cdot C-OK \end{array}\ \text{(rot)} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot OK \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot OK \end{array}\ \begin{array}{c} O=C\cdot C_6H_5 \\ \\ O=C\cdot C_6H_5 \end{array}\ \text{(blau)}$$

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf das feste Salz entsteht hauptsächlich Kaliumbenzoat, das durch Zersetzung des (nicht isolierten) Peroxyds gebildet sein muß, daneben etwa 20 bis 30 Proz. Benzilsäure.

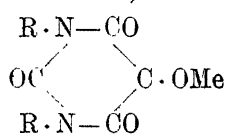
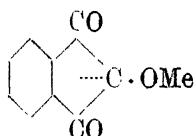
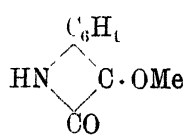
Eine Verbindung vom Typus $\begin{array}{c} Ar_1 \\ Ar_2 \end{array}\!\!>\!C-OR$, die den Äther des Typus der Metallketyle darstellt, hat H. Wieland[10]) wahrscheinlich machen können. Das Triphenylmethyl-peroxyd $(C_6H_5)_3CO\cdot OC(C_6H_5)_3$ erleidet nämlich in siedendem Xylol eine Umlagerung und Spaltung:

$$(C_6H_5)_3CO\cdot OC(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2\,((C_6H_5)_3CO)$$

$$\longrightarrow 2\,(C_6H_5)_2C\quad OC_6H_5 \ \underset{\text{Erhitzen}}{\overset{\text{in der Kälte}}{\rightleftarrows}}\ \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2 \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_5-O\quad O-C_6H_5 \end{array}$$

granatrot in Lösung — farblos, beständig

Das intermediäre Radikal $(C_6H_5)_3CO$ isomerisiert sich zu dem Diphenyl-phenoxymethyl $(C_6H_5)_2COC_6H_5$, das in heißem Naphthalin eine granatrote Lösung bildet, autoxydabel ist und beim Erkalten sich zu dem beständigen Tetraphenyl-diphenoxyäthan polymerisiert.

[10]) H. Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 2550.

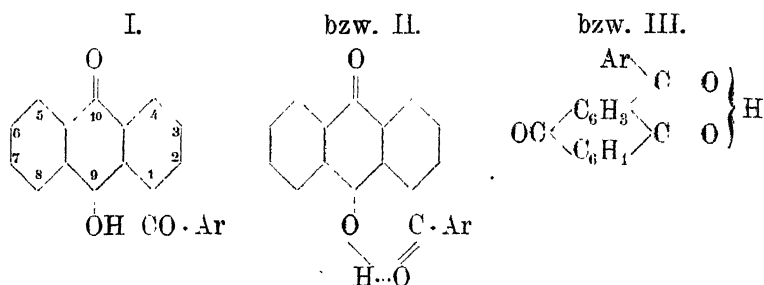
Den Metallketylen schließen sich an die von A. Hantzsch[11]) aufgeklärten farbigen Salze aus Alloxantinen, Hydrindantinen und Isatyd. Durch eine allseitige Betrachtung der farblosen Alloxantine im Vergleich mit ihren tieffarbigen Salzen (deren Absorptionsspektren gemessen wurden) wird von Hantzsch die Halochromie dadurch gedeutet, daß die ursprünglich pinakon-ähnlichen (bimeren) farblosen Verbindungen beim Übergang in die Salzform eine Sprengung der an sich schon lockeren Kohlenstoff-Bindungen erfahren, unter Bildung von dreiwertigem Kohlenstoff als wesentlichstem Bestandteil des chromophoren Komplexes der (violett-) gefärbten Salze, also formal einfach durch Halbierung der aus den symmetrischen pinakon-ähnlichen Formeln der Alloxantine abzuleitenden Salzformeln. Durch vorsichtiges Ansäuern der farbigen Salze erhält man glatt z. B. die ursprünglichen Alloxantine zurück. Entsprechendes gilt auch für die Salzbildung des Isatyds. Hantzsch erteilt daher den farbigen Metallsalzen dieser drei Körperklassen die folgenden Strukturformeln, indem er sie als die nächsten Verwandten von W. Schlenks blauen Metallketylen betrachtet (der molometrische Beweis für die Monomerie fehlt!):

```
R·N—CO                  CO                  C6H4
   /    \             /\  /\                /  \
OC       C·OMe       |  |    ····C·OMe    HN    C·OMe
   \    /             \/  \/                \  /
R·N—CO                  CO                   CO
Alloxantin-Salz      Hydrindantin-Salz     Isatydsalz
```

II. Oxanthronyle

(R. Scholl, 1921, 1923). Eine weitere Klasse von freien, auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung monomolekular existierenden Radikalen hat jüngst R. Scholl[1]) in den

[11]) A. Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 1267.

[1]) R. Scholl, Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 2376; 1923, 56, 918, 1065, 1633.

Oxanthronylen erschlossen. Es sind dies Verbindungen von folgender Struktur:

I. bzw. II. bzw. III.

Da trotz der Hydroxyl-Gruppe siedendes Acetanhydrid keine Acetylierung, Natronlauge oder Natriumäthylat keinen Ersatz des Wasserstoffes durch Na bewirkt, so wird statt der Grundformel I die Nebenvalenz-Ring-Formel II bevorzugt. Hiernach sind diese Verbindungen als innerkomplexe Molekülverbindungen mit Radikalnatur anzusprechen.

Von den Triarylmethylen und Metallketylen unterscheiden sie sich durch ihre geringe Empfindlichkeit gegen freien Sauerstoff, was sie dem Dehydro-oxybinaphthylenoxyd von Pummerer und den Phenanthroxylen von S. Goldschmidt vergleichbar macht.

A. Schaarschmidt[2]) hatte beobachtet, daß α-benzoylierte Anthrachinone bei der Einwirkung von Aluminium oder Kupfer in konz. Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Ammoniak Verbindungen von tief violettblauer Eigenfarbe und wundervoller Fluorescenz ihrer Lösungen geben; dem aus p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon isolierten Produkt hatte er die empirische Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ bzw. die verdoppelte $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ zugeschrieben und dasselbe als ein durch Reduktion entstandenes Pinakon aufgefaßt.

R. Scholl[3]) stellte nun diese violettblaue Verbindung durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid rein dar;

---

[2]) Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 834, 973; 1916, **49**, 386.

[3]) R. Scholl, Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 2376.

der Schmelzpunkt lag bei 253°. Die Lösungen werden von Brom und Chlor augenblicklich entfärbt; an der Luft werden die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit entfärbt, freie Chromsäure bewirkt jedoch rasch durch Oxydation die Rückbildung von p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon.

Molekulargewichtsbestimmungen. In siedendem Nitrobenzol unter Kohlendioxyd ist die Verbindung auch beim zweistündigen Kochen beständig. Dabei wurden folgende Mol.-Gewichte erhalten:

Nitrobenzol, ebulliosk. K = 50,1.

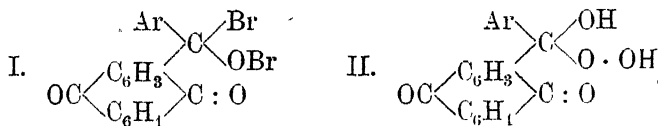
$C_{21}H_{12}O_3Cl$	c = 0,8	1,5	2,5 %	
$M_{theor.}$ = 347,7	$M_{gef.}$ = 363,7	374,4	351,1	im Mittel **363**

Die weitere Untersuchung[4]) des „1-p-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyl" genannten Körpers betraf auch eine Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Nitrobenzol.

Kryoskop. Konst. = 70,70	c = 0,13	0,15	
$C_{21}H_{12}O_3Cl$ = 347,7	$M_{gef.}$ = 325,6	333,8	im Mittel 329,7

Dem Bromeinwirkungsprodukt I (Verbrauch von 3 Br bei der Titration auf Farblosigkeit) bzw. dem Titrationsprodukt mit Übermangansäure II (Verbrauch von 3 HO bei der Titration) wird die beistehende Struktur erteilt. Das

I. $OC\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_4}\rangle C:O$, mit C_6H_3 an $>C<$ gebunden, das Ar, Br und OBr trägt: $\mathrm{Ar}>C<{}^{Br}_{OBr}$

II. $OC\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_4}\rangle C:O$, mit C_6H_3 an $>C<$ gebunden, das Ar, OH und O·OH trägt: $\mathrm{Ar}>C<{}^{OH}_{O\cdot OH}$

letztere Produkt ist ein Derivat des hypothetischen Oxymethylhydroperoxyds. Bei der Titration mit Chromsäure wird auf 1 Mol. Oxanthronyl 1 At. Sauerstoff verbraucht.

Mit p-Benzochinon $C_6H_4O_2$ entsteht ein fast farbloses Additionsprodukt, das 1 Mol. Chinon auf 2 Mol. Oxanthronyl enthält und als Hydrochinon-bis-[chlorbenzoyl-oxanthronyl]-

---

[4]) R. Scholl, Ber. d. chem. Ges. 1923, 56, 918.

äther aufgefaßt wird (ähnlich gibt auch Triphenylmethyl mit Chinon den Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther). Dieser Äther beginnt bei etwa 100° zu dissoziieren, er wird blauviolett und zeigt bei 130 bis 140° die tiefblauviolette Eigenfarbe des Oxanthronyls, während p-Benzochinon quantitativ absublimiert. In Lösungen tritt die Radikaldissoziation schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Aus dem gesamten Verhalten der Benzoyl-oxanthronyle zieht R. Scholl den Schluß, daß hier die der freien Radikal-Valenz entsprechende Affinität nicht auf ein dreiwertiges C-Atom konzentriert, sondern auf 2 C-Atome ungleichmäßig verteilt ist. „. . . . Die Benzoyl-oxanthronyle enthalten danach zwei zusammen 7-wertige oder zwei sozusagen $3^1/_2$-wertige Kohlenstoffatome . . .“ (vgl. Formel III).

R. Scholl und H. Hähle[5]) haben neue Methoden zur Darstellung von Oxanthronylen in reiner Form (über die 1-Benzoyl-anthrahydrochinone durch deren Oxydation, bzw. Dehydrierung als Teilvorgang einer Disproportionierung durch Salzsäure) beschrieben und gleichzeitig die photochemische Dehydrierung bzw. Disproportionierung der Benzoyloxanthronyle in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht und im Sonnenlicht, sowie in siedendem Nitrobenzol unter CO_2 im zerstreuten Tageslicht eingehend verfolgt. Nach denselben Methoden sind dann von R. Scholl, H. Dehnert und H. Semp[6]), ausgehend von den 1-Aroyl-anthrachinonen, dargestellt worden: Benzoyl-, p-Toluyl-, m-Xyloyl-, p-Anisoyl- und α-Naphthoyl-oxanthronyl in reinem kristallisierten Zustande; bei allen wurden die charakteristischen Merkmale der Oxanthronyle wiedergefunden.

III. Molekulargewichtsbestimmungen der Triarylmethyle.

Für die Entscheidung der Frage nach der Molekulargröße der Triarylmethyle und damit nach der Existenz der

---

[5]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1065.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1633.

Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs sind die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen von einer nicht zu unterschätzenden Bedeutung gewesen. Bisher sind nur die kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden zur Anwendung gekommen. Es würde, im Hinblick auf die oft einander widersprechenden Resultate, vielleicht sich empfehlen, auch die anderen Methoden gelegentlich mit zu benutzen.

Die Empfindlichkeit der Stoffe gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff macht besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich und stellt sowohl an den Experimentator als auch an das Lösungsmittel besondere Anforderungen. Trotz der getroffenen Maßnahmen zur Fernhaltung von Luftsauerstoff (durch Arbeiten in einer Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre) sind die Messungsergebnisse nicht allein bei verschiedenen Beobachtern verschieden, sondern auch verschiedene Versuchsserien ein und desselben Beobachters weichen oft nicht unerheblich voneinander ab.

Nur eine größere Reihe von Einzelbeobachtungen, die über ein recht ausgedehntes Konzentrationsgebiet sich erstrecken, kann die unvermeidlichen Störungen ausgleichen helfen und einen ausreichenden Einblick in die mit der Verdünnung sich verändernde Molekulargröße bzw. Dissoziation gewähren. Leider lassen zahlreiche Experimentatoren diese Seite der Untersuchung außer acht, indem es als genügend betrachtet wird, wenn mit diesen neuen Stoffen nur eine oder zwei Messungen an nahe beieinander liegenden Konzentrationen ausgeführt werden. Eine Nachprüfung und Ausdehnung derartiger Molekulargewichtsbestimmungen wird hierdurch notwendig gemacht, bedingt aber einen Energie- und Stoffverbrauch, die vielleicht bei der erstmaligen Synthetisierung und Untersuchung dieser Stoffe einen weit geringeren Betrag erreicht hätten.

M. Gomberg hat als erster (1901) ausführlichere Molekulargewichtsmessungen an den Triarylmethylen vorgenommen und für das Triphenylmethyl die doppelte Molekularformel $[(C_6H_5)_3C]_2$ gefunden, in der Folgezeit hat

er die eingehendsten Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln systematisch durchgeführt.

Triarylmethyl	Lösungsmittel	Konzentration g Subst. auf 100 g Solvens	Gefundenes Mol.-Gew. $M_{gef.}$	Bemerkungen
Triphenylmethyl[1] $(C_6H_5)_3C$, $M = (243)_x$	Naphthalin kryosk., K=69	3,15—2,884	330—372	

Gomberg[1]) begleitete diese ersten Molekulargewichtsbestimmungen mit den Worten: „... Ob das etwas zu hohe Molekulargewicht auf eine Polymerisation hindeutet, muß noch durch weitere Versuche festgestellt werden." Die erste Ansicht von Gomberg über das freie Triphenylmethyl neigt also einer monomeren Form zu. — Eine ausführliche Untersuchung lieferten alsdann Gomberg und L. H. Cone[2]) (1904). Um vergleichbare Konzentrationen zu erhalten, haben wir ihre Werte auf p g in 100 g Solvens umgerechnet und in der Tabelle auf S. 113 gruppiert, indem wir die verschiedenen Einzelwerte geben.

Gomberg und Cone nehmen als Mittelwert aus allen Versuchen M = 477 und schließen daraus, „... daß dem in der Lösung enthaltenen Triphenylmethyl nicht der einfache, sondern fast genau der für die doppelte Molekularformel berechnete Wert zukommt (486)". Hiernach wäre Triphenylmethyl gleich $[(C_6H_5)_3C]_2 = 486$. Betrachtet man die gefundenen M-Werte in der von uns gegebenen Anordnung und Umrechnung, so wird man unschwer folgendes erkennen:

1. Die Medien scheiden sich offensichtlich in zwei Gruppen, indem die einen (Benzol, Nitrobenzol, p-Bromtoluol und Phenol) auch bei den niedrigsten gemessenen Konzentrationen ein Molekulargewicht $M_{gef.} > 486$ für Triphenylmethyl ergeben, die anderen dagegen (insbesondere Naphthalin) führen zu erheblich niedrigeren Werten, indem $M_{gef.} < 486$ ist, — Dimethylanilin nimmt eine Mittelstellung ein.

---

[1]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2731.
[2]) Gomberg und Cone, Ebenda 1904, **37**, 2037.

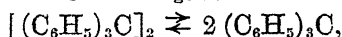
Triarylmethyl	Lösungsmittel	Konzentration g Subst. auf 100 g Solvens	Gefundenes Mol.-Gew. $M_{gef.}$	Bemerkungen
Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, $M = (243)_x$	Naphthalin kryosk. K=69	II 2,49	407,6	19% (dissoz.)
		II 3,10	412,1	
		II 4,70	418,1	
		II 6,23	419,5	16%
	Benzol kryosk.	I 2,44	457,3	angenommener Mittelwert 492 (bimer)
		II 2,45	490,6	
		III 2,90	488,4	
		I 4,61	491,9	
		III 6,08	486,3	
		II 6,28	532,5	
		III 9,05	494,4	
	Nitrobenzol kryosk. K = 69,07	I 1,40	486,5	
		II 2,29	474,8	
		I 4,35	505,6	
		II 5,24	481,1	
	Dimethylanilin K = 58	I 1,42	431,6	
		I 3,28	460,4	
		II 3,33	502,3	
		I 5,06	465,0	
		II 6,08	515,4	
	p-Bromtoluol K = 82,2	I 1,70	509,5	
		II 2,39	487,3	
		I 3,17	504,5	
		II 4,49	484,0	
		I 5,14	510,4	
		II 8,51	478,1	
	Phenol[3]) K = 72	2,44	474,8	
Triphenylmethylchlorid[4]) $(C_6H_5)_3CCl$, M = 278,5	Benzol kryosk.	I 2,60	267	
		I 4,18	264	
		I 5,99	256	

[3]) Schmidlin (ebenda 1912, **45**, 3180) wies nach, daß in Phenol bei 50° das Triphenylmethyl eine Umwandlung in p-Oxytetraphenylmethan $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4OH$ und Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ erleidet.

[4]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2397.

2. Während die erstgenannte Klasse von Lösungsmitteln schwankende M-Werte für die einzelnen Versuchsreihen liefert, weist Naphthalin einen regelmäßigen „Gang" der Werte auf (abnehmendes M bei zunehmender Verdünnung).

3. Aus dem Verhalten des Triphenylmethyls in den Naphthalinlösungen kann daher auf ein mit der Verdünnung verschiebbares Gleichgewicht zwischen der dimeren und der durch Dissoziation entstandenen monomeren Form geschlossen werden, wenn man die in den meisten Solventien gefundene Molekulargröße $M_{gef.} \gtrless 486$ zugrunde legt:

$$[(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C,$$

und zwar beträgt der Anteil der monomeren Form in einer verdünnten 2,49proz. Lösung etwa 19 Proz.

Gleichzeitig haben Gomberg und Cone auch Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ in Nitrobenzol gemessen und durch Zugabe von molekularem Silber das aus dem Chlorid freigemachte Triphenylmethyl auf seine Molekulargröße untersucht:

Triphenylmethylchlorid	Nitrobenzol	I 2,29	279
$(C_6H_5)_3CCl$, $M = 278,5$		II 4,82	277,9
naszierendes Triphenylmethyl	aus	I	444,5
$(C_6H_5)_3C = 243$	„	II	453

Die Verfasser kommen zu folgendem Schluß: ...„Als bemerkenswertestes Resultat ergibt sich demnach, daß dem Triphenylmethyl in Lösung die doppelte Molekularformel zukommt, auch im Zustande seiner Entstehung" (l. c. S. 2043). Demgegenüber hatten wir bereits hervorgehoben, daß dieser Schluß für die Lösungen in Naphthalin nicht zulässig sein dürfte, da in diesem Medium osmotisch ein Dissoziationsgrad der bimeren Form im Betrage von etwa 19 Proz. leicht erkenntlich ist. H. Wieland[5]) machte auf diesen Umstand aufmerksam.

Tri-p-tolylmethyl[6])	Benzol	1,0—2,07	
$[(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3C]_2$, $M = 570$	kryoskop.		569—560

[5]) Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1909, 42, 3029.

[6]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 1628.

Auch Tri-p-tolylmethyl ist demnach in bimolekularer Form gelöst. (Die Lösung ist anfangs orangerot gefärbt, nach längerem Stehen verschwindet aber die Farbe. tritt nicht eine Polymerisation ein?)

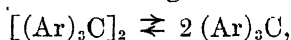
Schlenks Untersuchungen (1910 und 1912). Einen Wendepunkt in den Ansichten über die Molekulargröße der Triarylmethyle bildet die Untersuchung von Schlenk, Tob. Weickel u. Anna Herzenstein[7]: durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Tribiphenylmethyls $[(C_6H_5C_6H_4)_3C]_x$ konnte erstmalig der Nachweis geführt werden, daß dieser Körper eindeutig monomolekular und demnach die Frage nach der Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs unbedingt zu bejahen ist. Im trockenen Zustande als lockeres dunkelgrau-grünes Kristallpulver, ist das Tribiphenylmethyl in den gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln mehr oder weniger löslich, und zwar ist die Lösung in der Durchsicht tiefviolett, in dünner Schicht grünlich. In Schwefeldioxyd ist es mit derselben intensiv violetten Farbe löslich wie Tribiphenylmethylchlorid. — Die in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben folgende Werte:

	Benzol, kryoskop.	p g auf 100 g Solvens	$M_{gefunden}$	
Tribiphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$, $M = 471$		I 3,45	472	Mittelwert 465
		II 2,33	435	
		III 1,25	487	

Der Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts $M_{gef.} = 465$ ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem theoretischen, der einfachen Formel $(C_6H_5C_6H_4)_3C$ entsprechenden $M = 471$. In diesem Falle existiert also das freie Radikal nur in der monomeren Form, während für

[7]) Liebigs Ann. Chem. 1910, **372**, 5.

das Triphenylmethyl, ebenfalls in gefrierendem Benzol, die bimere Form sich ergeben hatte. Zwischen diesen beiden Grenzfällen bewegt sich also das Gleichgewicht der freien Radikale in benzolischer Lösung:

$$[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C,$$

beim Triphenylmethyl ist das Gleichgewicht scheinbar ganz nach links (100 Proz. Bimeres), beim Tribiphenylmethyl dagegen offensichtlich ganz nach rechts (100 Proz. Monomeres) verschoben.

Folgende Beispiele zeigen den Einfluß der Natur der eingeführten Aryle auf die Dissoziation.

Phenyl-di-biphenylmethyl[8]	kryoskop.			
$C_6H_5C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$, M = 395	Nitrobenzol	0,78	476	Mittelwert 465
	Benzol	1,52	477	
	Benzol	1,82	442	

Hiernach ist eine Dissoziation der bimeren Form (M = 790) in die monomere bis zu 70—80 Proz. eingetreten

$$\left(\alpha = \frac{790}{442} - 1 = 0{,}79 \quad \text{bzw.} \quad \frac{790}{465} - 1 = 0{,}69\right).$$

Dibiphenylen-diphenyläthan[8]	kryoskop.			
$\left[\begin{matrix} C_6H_4 \\ \mid \\ C_6H_4 \end{matrix} > C \cdot C_6H_5\right]_2$, M = 482	Benzol	0,456	494	Mittelwert 487
	Benzol	0,538	498	
	Nitrobenzol	0,448	468	

Dieser Kohlenwasserstoff ist daher praktisch bimolekular, die Einführung des Biphenylenrestes hat demnach die Stabilität der Molekel gefestigt und die vierte Valenz des Kohlenstoffatoms nach außenhin gestärkt.

Dibiphenylen-dibiphenyläthan[9]	kryoskop.			
$\left[\begin{matrix} C_6H_4 \\ \mid \\ C_6H_4 \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5\right]_2$	Nitrobenzol	0,668	640	Mittelwert 643
M = 634	Nitrobenzol	1,02	646	

Auch hier liegt die bimolekulare Form vor, der Biphenylenrest überkompensiert die Dissoziationstendenz des Biphenylrestes.

---

[8]) Dieselben, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1754.

[9]) Dieselben, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 31.

Biphenylenbiphenylcarbinol[10] $C_6H_4 \rangle C \langle C_6H_4 \cdot C_6H_5$; C_6H_4, OH $M = 334$	C_6H_6, kryosk.	10,0 5,08	348 313
Diphenylmonobiphenyl-methan[11] $(C_6H_5)_2C \langle^{H}_{C_6H_4 \cdot C_6H_5}$ $M = 320$	C_6H_6, kryosk.	3,04	298

Daneben erschien es noch von wesentlicher Bedeutung, die Messungen auch bei höheren Temperaturen auszuführen, und zwar das Triphenylmethyl selbst aufs neue im siedenden Benzol zu untersuchen.

Substanz	Lösungsmittel	p g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$M_{gef.}$	Gehalt an Monomeren in Proz.
Triphenylmethyl[12] $(C_6H_5)_3C$, $M = (243)x$	C_6H_6[12] ebull. $K = 25,2$	1,696—2,42	382—384	27
Phenylxanthyl[13] $(C_{19}H_{13}O)x$, $M = (257)x$	ebull. in C_6H_6	1,21—1,77	279—287	82
Phenylthioxanthyl[13] $(C_{19}H_{13}S)x$, $M = (273)x$	kryosk. in C_6H_6	0,71—0,79 bis 0,72	493—488 bis 482	14
Phenylanthronyl[13] $(C_{20}H_{13}O)x$, $M = (269)x$	kryosk. in C_6H_6	1,50—1,22	403—402	33
Diphenyl-α-naphthyl-methyl[13] $(C_6H_5)_2C(C_{10}H_7)$, $M = (293)x$	kryosk. in C_6H_6	2,80—2,39	372—363	59
Phenylbiphenyl-α-naphthylmethyl[13] $C_6H_5-C_6H_4 \rangle C-C_{10}H_7$, C_6H_5 $M = 369$	kryosk. in C_6H_6	1,26—3,16	331—352	100

[10]) Dieselben, a. a. O. 28.
[11]) Dieselben, a. a. O. 19.
[12]) Schlenk und L. Mair, Lieb. Ann. Chem. 1912, 394, 179.
[13]) Schlenk und J. Renning, Ebenda S. 189, 191, 192, 194, 195.

W. Schlenk hat diese Präzisionsmessungen in siedendem Benzol durchgeführt und sowohl am Triphenylmethyl, als auch an anderen Triarylmethylen erhebliche Dissoziation in die Monomeren nachgewiesen (s. S. 117).

Aus vorstehenden Messungen ergibt sich nun tatsächlich, daß auch Triphenylmethyl $[(C_6H_5)_3C]_2$ einer partiellen Dissoziation in die monomere Modifikation unterliegt, und zwar im siedenden Benzol etwa zu 27 Proz. Ferner zeigt das Beispiel des Phenylbiphenyl-α-naphthylmethyls, daß auch hier der Grenzfall einer vollständigen Dissoziation, bzw. der Existenz nur der monomeren Modifikation verwirklicht ist. Des weiteren erkennen wir die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Konzentration der Lösung: mit zunehmender Konzentration nimmt das Molekulargewicht $M_{gef.}$ zu, also der Depolymerisationsgrad $M_{theor.}:M_{gef.}$ ab. Der Einfluß der Natur der drei am Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen tritt unzweideutig hervor, wenn wir die folgenden Radikale miteinander vergleichen:

Triarylmethyl $(Ar)_3C$	Farbe des Triarylmethyls		Betrag der monomeren Form in
	fest	in C_6H_6-Lösung	2–3 % Lösung
1. Triphenylmethyl $[(C_6H_5)_3C]_2$	farblos	gelblich	> 1—(27 %)
2. Diphenylmonobiphenylmethyl $(C_6H_5)_2C(C_6H_5C_6H_4)$	farblos	orange	10—15 %
3. Phenyldibiphenylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C$	farblos	tiefrot	70—80 %
4. Tribiphenylmethyl $(C_6H_5C_6H_4)_3C$	graugrün	tiefviolett	100 %
5. Diphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)_2C(C_{10}H_7)$	grauschwarz	intensiv weinrot	59 %
6. Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)CC_{10}H_7$	olivbraun	rotbraun	ca. 100 %

Die Einführung polyzyklischer Gruppen an Stelle des Phenylrestes bewirkt a) eine Vertiefung der Farbe des gelösten Triarylmethyls und b) eine Steigerung der Dissozia-

tionstendenz aus der bimeren in die monomere Form, und zwar steigt die Wirkung in folgender Reihenfolge:

Biphenylen < Phenyl < Biphenyl < α-Naphthyl.

Jul. Schmidlins[14]) Messungen (1912). Die Messungen von Schlenk hat nun J. Schmidlin nachgeprüft, wobei die Existenz des Tribiphenylmethyls in monomerer Form bestätigt und an dem Beispiel seiner andersgefärbten Modifikation wiedergefunden wurde. Zum

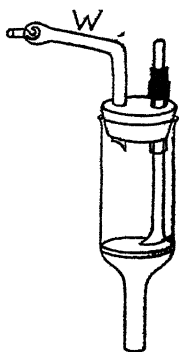
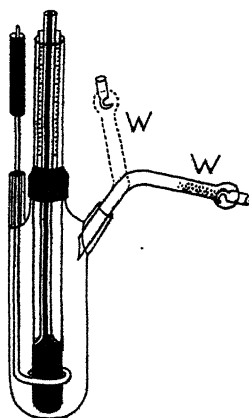



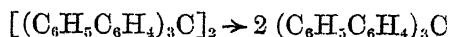
Fig. 6. Fig. 7.

Zerkleinern des getrockneten zusammengebackenen Tribiphenylmethyls dient der abgebildete Apparat (Fig. 6 u. 7, mit Kohlensäure gefüllt!). Nach der Verdrängung der Kohlensäure durch gereinigten Linde-Stickstoff wird das Wägerohr W mit dem Schliff in den Apparat für die Molekulargewichtsbestimmung eingesetzt. Ein langsamer Stickstoffstrom wird durch das Wägerohr eingeleitet und durch einfache Drehung von W die Substanz in den Apparat übergeführt.

[14]) J. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3171 ff.

		p	$M_{gef.}$	
α-Tribiphenylmethylchlorid $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$, M=506	Benzol[15]) kryosk.	3,55	567	monom. bzw. assoz., x = 567/506 = 1,12
α-Tribiphenylmethyl $(C_6H_5C_6H_4)_3C$, rot, M=471	kryosk.	3,08	499	monomer (89 %)
β-Tribiphenylmethyl, blau, M = 471	kryosk.	2,45	518	monomer (82 %)

Leider liegt hier von jedem Körper nur je eine Verdünnung vor, so daß kein zuverlässiger Einblick in die tatsächlichen Gleichgewichtsverhältnisse möglich ist. Unwahrscheinlich erscheint uns der relativ große Assoziationsgrad x = 1,12 des Chlorids, dagegen sind von grundlegender Bedeutung die Befunde an dem α- und β-Tribiphenylmethyl. Die gefundenen Molekulargrößen für diese freien Radikale sind derart, daß wir eindeutig auf den monomeren Zustand derselben schließen müssen. In gefrierendem Benzol ist demnach (ebenso wie im siedenden, s. Schlenk) der Gleichgewichtszustand

$$[(C_6H_5C_6H_4)_3C]_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5C_6H_4)_3C$$

nahezu mit 100 Proz. ganz nach rechts verschoben.

Triphenylmethylchlorid[14]) $(C_6H_5)_3CCl$, M=278,5	Benzol[15]), ebull.	—	294	monomer
	Benzol, kryosk.	—	280	
Triphenylmethyl[14]) $(C_6H_5)_3C$, M = 243	Benzol, kryosk.	mit den gleichen Lösungen bestimmt	446, 402, 413	größtenteils bimer
	Benzol, ebull.		433, 477, 406, 421, 449	

Falls diese Werte einwandfrei wären, so würde ihnen eine erhöhte Bedeutung beizumessen sein. Es ist nämlich ohne weiteres zu erwarten, daß das dissoziierbare dimere Triphenylmethyl im siedenden Benzol bei 80° einen höheren Dissoziationsgrad und ein kleineres Molekulargewicht aufweisen wird, als beim Gefrierpunkt des Benzols

[15]) Das Benzol muß mit Natrium scharf getrocknet sein, da sonst HCl-Abspaltung und falsche (zu große) Molekulargewichte resultieren. Gomberg (Ber. d. chem. Ges. 1902, 35, 2397) hatte $M_{gef.}$ = 439 bis 290 erhalten.

(ca. 5,5°). Sieht man sich daraufhin die erhaltenen M-Werte an und läßt die ersten, am meisten differierenden Zahlenwerte 446 bzw. 477 fort, so ist der Mittelwert beim Gefrierpunkt M = 416, beim Siedepunkt aber M = 425. Es steht daher dieser Befund im offenen Gegensatz zu den Erwartungen, und den ebullioskopischen Messungen können wir keine Beweiskraft beilegen.

Wie groß die Widersprüche in den gefundenen Molekulargrößen (kryoskopisch in Benzol) für Triphenylmethyl sind, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Kryoskopisch in C_6H_6		Ebullioskopisch in C_6H_6	
	1904 (Gomberg)	1912 (Schmidlin)	1912 (Schmidlin)	1912 (Schlenk, s. d.)
$M_{gef.}$ =	492	416	>425	383

Ein anderes Beispiel für ein nahezu monomeres freies Radikal ist der folgende Körper:

		Aus dem Chlorid	$M_{gef.}$	$\alpha = \left(\frac{786}{M_{gef.}} - 1\right)$
Tri-β-naphthylmethyl	Benzol,	2,2	507	0,55
$(C_{10}H_7)_3C$, M = 393	kryosk.	2,4	471	0,67
$[(C_{10}H_7)_3C]_2$ = 786	Naphthalin,	2,3	441	0,78
	kryosk.	1,88	401	0,96

(In Nitrobenzollösungen tritt schnell eine Entfärbung ein!)

(Tschitschibabin und Korjagin, 1913.)

Tchitschibabin und Korjagin[16]) benutzten zum Abwägen bzw. zum Einbringen der Substanz in den Beckmannschen Gefrierapparat eine kleine Retorte *R* (Fig. 8), die in den seitlichen Stutzen eingesetzt wird; nach dem Füllen des Apparates bei offenem Quetschhahn mit Stickstoff wird alles verschlossen, durch Drehung der Retorte *R* der Inhalt in den Gefrierapparat entleert, alles gelöst und nun der Gefrierpunkt am Thermometer abgelesen; die Durchmischung geschieht mittels Rührers *r*, der in einem Quecksilberverschluß *a* beweglich ist.

Die jüngsten Untersuchungen von M. Gomberg (1917 bis 1923). Aus der jüngsten Zeit stammen die

[16]) Journ. prakt. Chem. 1913, 88, 517.

vorbildlichen Untersuchungen von M. Gomberg. In Gemeinschaft mit C. S. Schoepfle bzw. F. W. Sullivan jr., sind die Bestimmungen derart angestellt worden, daß 1. meist drei bis vier voneinander unabhängige Versuchsreihen durchgeführt, und 2. in jeder Versuchsreihe 2—4 verschiedene Verdünnungen gemessen wurden, 3. besondere Sorgfalt auf Reinheit der Triarylmethyle und Reinerhaltung derselben während der Versuche verwandt worden ist, wobei meist einen Tag alte Präparate benutzt wurden. Die derart durch mehrfache Kontrollmessungen gesicherten Molekulargrößen ermöglichen erstmalig einen Einblick in die Änderungen der Molekulargrößen mit der Verdünnung und lassen sogar eine quantitative Verwertung zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten zu (vgl. VIII. Teil).

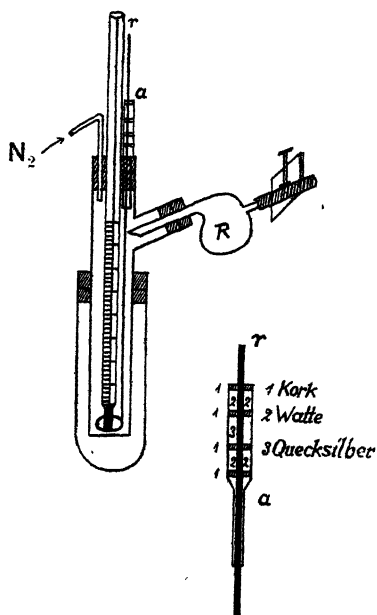



Fig. 8.

Gomberg hat bei seinen Messungen der kryoskopischen Methode den Vorzug gegeben, weil sie relativ größere Temperaturänderungen ergibt, namentlich bei diesen hochmolekularen Stoffen, die noch in möglichst großen Verdünnungen untersucht werden sollten. Es kamen daher nur solche indifferente Lösungsmittel in Betracht, deren molare Gefrierpunktserniedrigung K einen großen Wert besaß. Vorzüglich bewährte sich der Beckmannsche Apparat mit elektromagnetischem Rührer. Durch den das Thermometer haltenden Gummistopfen führte ein schmales Glasrohr zum Einleiten des indifferen-

ten Gases in das Gefriergefäß, der seitliche Stutzen enthielt ein Glasrohr zum Ableiten dieses Gases, sowie eine aus Nickeldraht geformte Vorkehrung zum Halten der vorgewogenen Kügelchen des Untersuchungsobjekts. Als inertes Gas erwies sich am geeignetsten reiner trockner Wasserstoff. Die Lösungsmittel waren sorgfältigst gereinigt. Durch analog gebaute Stoffe (Triphenylmethan bzw. Triphenylcarbinol) wurde vorerst eine Nachprüfung der molaren Gefrierpunktskonstante K vorgenommen. Naphthalin als Solvens ergab mit $(C_6H_5)_3CH$ und $(C_6H_5)_3COH$ die Konstante $K = 70 \cdot 3$. Während der Versuche durchströmte Wasserstoffgas den Apparat: der Gefrierpunkt der Lösung hielt sich vollkommen konstant bei allen Konzentrationen und lieferte dadurch den Beweis, daß weder eine Reduktion des Triarylmethyls, noch eine Polymerisation des letzteren stattgefunden hatte.

M. Gomberg[17]) und Schoepfle haben zuerst in Naphthalinlösungen die nachfolgenden 7 Triarylmethyle $(Ar)_3C$ untersucht, um den Einfluß der verschiedenen Gruppen Ar auf die Dissoziationsfähigkeit der freien Radikale bei gleichen Versuchsbedingungen festzulegen.

Lösungsmittel: Naphthalin, Schmp. 80°, kryosk. Konst. K = 70,3.

I. Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C$.
M = 486,2 — 243,1

Konzentr. p g pro 100 g $C_{10}H_8$:	3,02	5,89	2,58	4,90	2,57	5,00
Mol.-Gewicht $M_{gef.}$ =	412,3	427	407	423	403	415

1.11	2,20	3,45	5,32	1,07	2.38	3,96	5,61
384	399	400,6	417,5	385	400	411	416

II. Diphenyl-α-naphthyl-methyl $(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7$, M = 293,1.

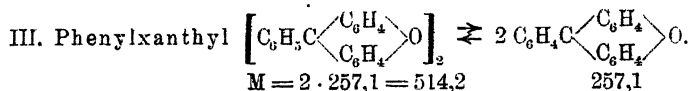
p =	1,21	2,46	3,91	5,47	1,23	2,51	4,02	5,59	1,16	2,49	3,95	5,49
$M_{gef.}$ =	254	263,8	269,4	272,2	256,7	264,2	273	277	263	267,5	272,8	277,9

1,19	2,46	3,95	5,55	1,11	2,46	3,92	5,47
254,8	266	273	278,5	256,6	264,4	272.6	278,6

---

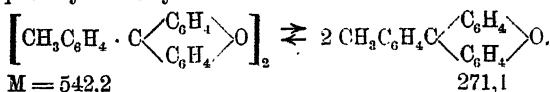
[17]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1670.

III. Phenylxanthyl $\left[C_6H_5C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,C_6H_4C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O.$

M = 2 · 257,1 = 514,2 — 257,1

p =	2,44	4,81	1,37	2,80	4,25	5,72	1,49	3,00	4,55	6,14
$M_{gef.}$ =	316,9	339,0	301,9	324,3	337,4	346,1	302,6	320,9	335,5	345,6
			1,14	2,43	3,76	5,44				
			293,7	313,9	327,8	340,3				

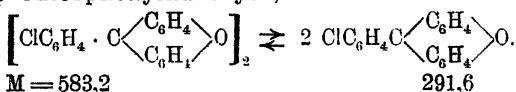
IV. p-Tolylxanthyl

$\left[CH_3C_6H_4 \cdot C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,CH_3C_6H_4C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O.$

M = 542,2 — 271,1

p =	2,88	5,82	2,64	5,07	2,56	4,97	1,12	3,15	5,21
M =	337,9	360,9	333,2	351,7	335,2	355,7	313,8	340,0	355,7
			1,02	2,22	3,95	5,50			
			311,1	329,1	348,3	360.9			

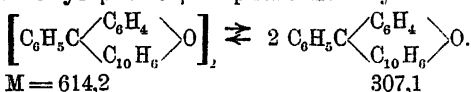
V. p-Chlorphenylxanthyl[18])

$\left[ClC_6H_4 \cdot C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,ClC_6H_4C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O.$

M = 583,2 — 291,6

p =	1,05	1,09	1,55	2,01	3,20	5,06
M =	347,3	338,7	358,0	368,4	386,2	402,6

VI. Phenyl-pheno-β-naphtho-xanthyl

$\left[C_6H_5C\langle{}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,C_6H_5C\langle{}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}\rangle O.$

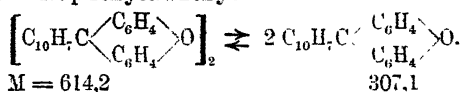
M = 614,2 — 307,1

p =	1,23	0,95	1,92	0,92	1,83	0,91	1,53	2,25
M =	433,4	428,5	443,8	426,1	441,8	423,0	433,1	444,5

Der Körper ist auch in Naphthalin beim Schmelzp. schwer löslich, daher konnten nur verdünnte Lösungen gemessen werden.

---

[18]) Das p-Chlorphenyl-xanthyl verhielt sich beim Kryoskopieren anormal, indem der Gefrierpunkt der Naphthalinlösung nicht konstant blieb, sondern bei den aufeinanderfolgenden Bestimmungen um einige Prozente zunahm. Diese Zunahme des Gefrierpunktes führen die Autoren auf eine durch die relativ hohe Versuchstemperatur (80°) bewirkte Polymerisation des monomeren Radikals oder Isomerisation in das Hexaaryläthan zurück. Tatsächlich absorbierte eine frische, nicht auf 80° erwärmte Lösung des Körpers 86,5 Proz. der theoretischen Menge Sauerstoff, während die erwärmte Probelösung nur 21,5 Proz. der theoretischen Absorption zeigte. Die Annahme einer Poly-

VII. α-Naphthylxanthyl

$$\left[C_{10}H_7C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,C_{10}H_7C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O.$$

M = 614,2 307,1

p =	1,08	2,08	2,98	4,14	5,33	1,10	2,40	3,68	5,13
Mgef. =	274,8	280,8	288,5	291,9	297,3	276,4	280,8	289,0	295,9
						1,03	2,25	3,63	5,05
						271,4	277,4	286,7	293,4

Gänzlich dissoziiert, d. h. nur in monomerer Form, kommen die Triarylmethyle II und VII vor, d. h. Diphenyl-α-naphthylmethyl ($M_1 = 293,1$) und α-Naphthylxanthyl ($M_1 = 307,1$), deren Molekulargewichte in Lösung sogar unterhalb der von der Theorie für die monomere Form geforderten Molekulargewichte M_1 liegen. Der Verlauf der M_1-p-Kurve für die verschiedenen Triarylmethyle I—VII ist aus der nachstehenden Fig. 9 ohne weiteres ersichtlich. Die punktierten Teile jeder einzelnen Kurve sollen annähernd die Molekulargrößen für die Konzentration p = 0 bzw. bei sehr großen Verdünnungen angeben.

Der Verlauf der M_1-p-Kurven in Naphthalinlösungen ist für alle 7 Radikale nahezu übereinstimmend. Man kann zwei Gruppen der Radikale unterscheiden: erstens solche, die nur in monomerer Form existieren (II und VII), und zweitens solche, die ein Gleichgewicht zwischen der monomeren und dimeren Form darstellen. In jeder Gruppe äußert sich die Verdünnung gleich stark, da die Kurven (ausgenommen V, s. o.) nahezu einander parallel verlaufen. Die Natur der Aryle auf die Dissoziationsten-

merisation der monomeren Form in die bimere beim Erwärmen auf 80° erscheint uns nicht ganz vereinbar mit der Tatsache, wonach gerade Naphthalin wegen seines höheren Schmelzpunktes durchschnittlich alle anderen Triarylmethyle stärker — depolymerisiert, als die Medien mit niedrigen Schmelzpunkten (s. a. nachher). Vielleicht kommt eine geringe HCl-Abspaltung in Frage, wodurch (ähnlich wie beim Diphenyl-α-naphthylmethyl) eine Umlagerung und Kondensation des Triarylmethyls katalytisch bewirkt werden könnte. Daß das Chloratom in p-Stellung im Triphenylmethylchlorid nicht besonders fest sitzt, konnte Gomberg (Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 1629) zeigen.

denz der freien Radikale äußert sich unverkennbar, und zwar stehen die einzelnen Radikale in folgender Reihe, wenn wir mit dem kleinsten Molekulargewicht, d. h. mit dem größten Betrage an monomerer Form, beginnen:

α-Naphthyl-diphenyl $>$ α-Naphthylxanthyl $>$ Phenyl-xanthyl $>$ p-Tolyl-xanthyl $>$ Triphenyl $>$ Chlor-phenyl $>$ Phenyl-pheno-β-naphthoxanthyl [19]).

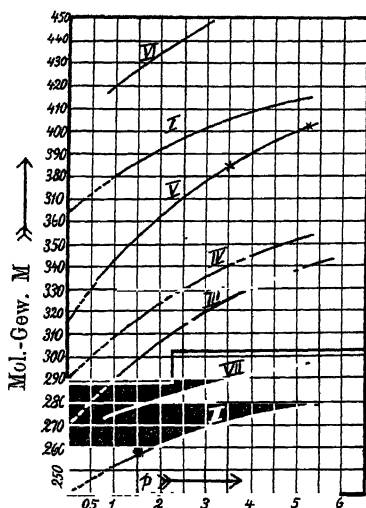



Fig. 9.

Die nächste große Untersuchung von Gomberg [20]) und Schoepfle behandelte Diphenyl-α-naphthylmethyl in verschiedenen Lösungsmitteln. Es galt also, den Einfluß chemisch verschieden gebauter Medien auf die Dissoziation des genannten Triarylmethyls zu verfolgen. Vorerst wurden auch hier mit Hilfe von Triphenylmethan

---

[19]) Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das am schwersten lösliche Triarylmethyl VI die geringste Dissoziation zeigt. Wenn Löslichkeit und Solvatation im Zusammenhang stehen, so wäre auch ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Dissoziationstendenz experimentell nachzuprüfen.

[20]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1919, 41, 1669.

$(C_6H_5)_3CH$ die kryoskopischen Konstanten der zur Untersuchung herangezogenen Lösungsmittel neubestimmt.

Diphenyl-α-naphthylmethyl $[(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7$
M = 586,2 293,1

I. In Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, kryoskop. Konst. K = 71,0 (t = 5,7°).

p =	0,92	1,78	2,71	0,90	1,76	2,68	0,93	1,81	2,69
M =	334,8	342,6	348,7	327,9	340,0	350,6	328,8	345,3	353,7

II. In p-Bromtoluol p-$CH_3C_6H_4Br$, K = 84,1 (Versuchstemp. = 27,0°).

p =	0,89	1,91	2,96	0,94	1,89	2,77	0,99	1,90	2,77
$M_{gef.}$ =	305,9	330,6	338,5	307,1	328,2	336,3	315,5	331,5	339,7

III. p-Dichlorbenzol p-$C_6H_4Cl_2$, K = 76,4 (t = 53°).

p =	1,10	2,33	3,61	1,17	2,45	3,73	1,16	2,32	3,62
$M_{gef.}$ =	288,8	306,5	319,7	289,9	310,4	324,6	283,9	307,2	323,7

IV. p-Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr, K = 99,9 (t = 65°).

p =	1,12	2,46	3,88	1,08	2,47	3,89	1,18	2,51	3,88
$M_{gef.}$ =	273,2	296,9	308,7	271,3	294,6	308,0	279,2	299,4	312,6

V. In Naphthalin $C_{10}H_8$ (vgl. a. vorhin). Kryosk. Konst. K = 70,8 (t = 80°).

p =	1,22	2,49	3,98	1,18	2,44	3,92	1,10	2,44	3,89
M =	256,3	263,9	272,6	254,5	265,9	272,9	256,0	264,0	272,2

Diese Nachprüfung in Naphthalin zeigt dasselbe Bild, wie die vorhin mitgeteilten Daten vom J. 1917. In 1proz.-g Lösung zeigt nun ein und dasselbe freie Radikal Diphenyl-α-naphthylmethyl folgendes Verhalten, je nach der Natur des lösenden Mediums (bzw. je nach der Versuchstemperatur):

In Naphthalin	p-C_6H_4ClBr	p-$C_6H_4Cl_2$	p-Bromtoluol	Nitrobenzol
nur monomer	nur monomer	nur monomer	monomer + dimer	monomer + dimer

Den Verlauf der Molargewichts-Prozentkurve (M, p-Kurve) in jedem einzelnen Medium zeigt die umstehende Fig. 10.

Betrachtet man diese M, p-Kurven ein und desselben Triarylmethyls in den fünf obigen Medien I bis V, indem man ein besonderes Augenmerk auf die Versuchstemperaturen richtet, so liegt der Schluß nahe, daß die Molekulargewichte um so kleiner sind, also der Dissoziationsgrad für die monomere Form um so größer ist, je

höher die Versuchstemperatur oder der Schmelzpunkt des betreffenden Mediums ist. Molekularkinetisch ist dieser Parallelismus naheliegend, da ganz allgemein erhöhte Wärmezufuhr eine Disgregation komplexer und Depolymerisation der polymeren Molekeln hervorruft. Außerdem muß jedoch noch der spezifische Einfluß der Natur

Lösungsmittel:
I. $C_6H_5NO_2$, Schmp. 5,8°
II. p-$CH_3C_6H_4Br$, „ 27°
III. p-$C_6H_4Cl_2$, „ 53°
IV. p-C_6H_4ClBr, „ 65°
V. $C_{10}H_8$, „ 80°
M = 293,1

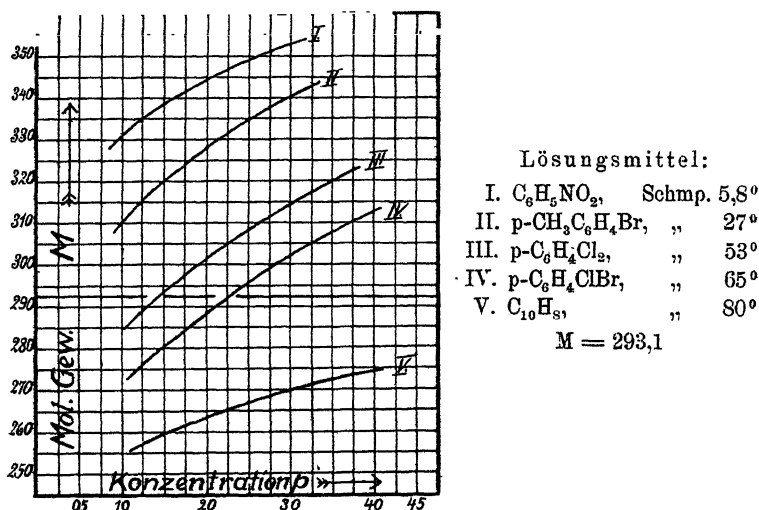



Fig. 10.

jedes einzelnen Mediums mit berücksichtigt werden, indem sowohl chemische, als auch physikalische Faktoren (ungesättigte Atom- und Molekularvalenzen, dissoziierende Kraft, Zähigkeit u. a.) mitwirken. Bei dem nächsten Beispiel tritt dieser Faktor recht deutlich hervor.

Eine weitere Serie von kryoskopischen Messungen haben M. Gomberg[21]) und F. W. Sullivan jr. an dem Diphenyl-β-naphthylmethyl in folgender Tabelle durchgeführt:

---

[21]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, 44, 1822.

Dissoziationsgleichung: $[(C_6H_5)_2 \cdot (\beta\text{-}C_{10}H_7)C]_2 \rightleftarrows 2\ (C_6H_5)_2 \cdot (\beta\text{-}C_{10}H_7)C\ldots$

Lösungsmittel	kryosk. Konst. K	p g-Substanz auf 100g Solvens	$M_{gef.}$	Dissoziation in Proz.
CCl_4	348	1,84	498	17,7
Schmp. —22°	333	4,20	503	16,5
	324	5,86	518	13,1
	345	2,21	480	22,1
	335	3,92	503	16,5
	321	6,17	501	16,9
C_2H_4ClBr	86,3	2,14	469	25,0
Schmp. —17°		3,81	471	24,4
		5,11	480	22,1
		1,70	464	26,3
		3,77	480	22,1
		5,01	481	21,8
C_6H_6	52,0	2,09	438	33,8
Schmp. +5,3°		3,74	452	29,6
		6,42	463	27,2
		1,72	443	32,3
		2,85	442	32,6
		4,57	461	27,1
$C_6H_5NO_2$	69,0	2,01	438	33,8
Schmp. +5,7°		3,64	438	33,8
		4,95	439	33,5
		1,79	441	32,9
		3,69	446	31,4
		4,86	440	33,4
C_6H_{12}	200	2,42	498	17,7
Schmp. 5,8°		3,90	527	11,2
Zyklohexan		4,90	565	3,7
		2,13	481	21,8
		3,59	518	13,1
		5,1	557	5,2
p-$CH_3C_6H_4Br$	85,5	1,76	451	30,6
Para-Bromtoluol		3,58	456	28,5
Schmp. 27°		5,37	462	26,8
		1,91	445	32,1
		3,93	451	30,0
		5,53	459	27,7

Lösungsmittel	kryosk. Konst. K	p g-Substanz auf 100 g Solvens	$M_{gef.}$	Dissoziation in Proz.
p-$C_6H_4Cl_2$	72,2	2,10	444	32,0
Para-Dichlor-		4,25	451	30,0
benzol		6,10	454	29,1
Schmp. 53°		1,97	431	36,0
		3,77	451	30,0
		5,86	448	30,8
$C_{10}H_8$	71	2,81	388	51,0
Naphthalin		4,84	402	45,8
Schmp. 80°		5,92	408	43,6
		2,76	391	49,9
		4,90	400	46,9

In graphischer Darstellung geben wir die Resultate wieder, indem auf die Abszissenachse die Konzentrationen p,

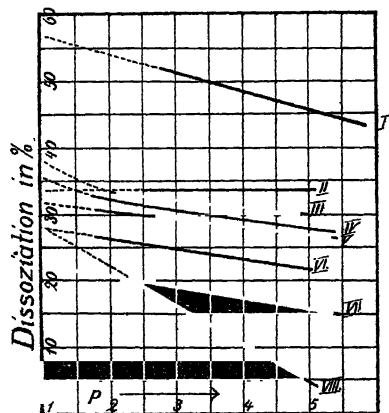



Fig. 11.

auf die Ordinatenachse die prozentuale Dissoziation des Triarylmethyls abgetragen sind (α-p-Kurven):

Was den Temperatureinfluß auf den Dissoziationsgrad betrifft, so ist hier im Gegensatz zu Diphenyl-α-naphthylmethyl ein Parallelismus zwischen Versuchstemperatur und Dissoziationsgrad nicht mehr vorhanden (vgl.

II, IV, VIII). An der Spitze der dissoziierenden Medien steht allerdings auch hier Naphthalin, daneben kommt unzweideutig auch die spezifische Natur der Medien zur Geltung.

Gomberg und D. Nishida[22]) haben für Di-o-Methoxy-hexaphenyläthan folgende Molekulargrößen ermittelt:

$$[(o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2 \rightleftarrows 2\,[o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C].$$

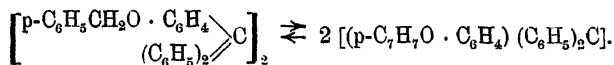
M = 546,5 273,3

In fester Form farblos bis schwachgelb, in Lösung rötlichbraun.

Lösungsmittel	kryosk. Konst. K	p g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$M_{gef.}$	Dissoz. $100\,\alpha = \frac{546{,}5\ M_{gef.}}{M_{gef.}} \cdot 100$
Benzol	52,6	1,70	431	26,8
	Gefrp. 5°	3,35	440	24,2
		5,20	444	22,9
		1,70	422	29,5
		3,01	435	25,6
		4,13	434	25,9
			Mittel 434	25,8
p-Bromtoluol	84	0,81	407	33,4
	(Gefrp. 27°)	1,65	412	32,7
		2,70	419	30,8
		0,97	405	34,9
		2,36	414	32,0
			Mittel 411	32,4
p-Dichlor-benzol	74	1,12	364	50,1
	(Gefrp. 53°)	2,70	367	48,9
		3,74	373	46,5
		1,01	357	43,0 (!)
		2,33	368	51,2 (!)
		3,54	375	45,8
			Mittel 367	49,3

[22]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 204.

M. Gomberg und C. C. Buchler[23]) fanden für Di-p-Benzyloxy-hexaphenyläthan nachstehende M-Werte:

$$\left[\begin{matrix} p\text{-}C_6H_5CH_2O \cdot C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\! C\right]_2 \rightleftarrows 2\,[(p\text{-}C_7H_7O \cdot C_6H_4)\,(C_6H_5)_2C].$$

M = 698 M/2 = 349

Frisch bereitet farblos, in Lösung orangegelb.

Solvens	K	p	Mgef.	100 α
Chlorbromäthylen	83,4	1,30	471,3	48,1
	(Schmp. —17°)	2,50	494,6	41,1
		3,84	525,1	32,9
		4,95	543,0	28,5
		1,36	478,7	45,8
		2,55	490,7	42,2
		3,73	518,5	34,6
		4,94	534,4	30,6
Benzol	52,0	1,31	494,4	41,2
	(Schmp. 4,9°)	2,31	518,4	34,6
		3,31	536,5	30,1
		4,53	550,9	26,7
		1,17	490,2	42,4
		2,07	515,4	35,4
		2,99	525,0	32,9
		4,24	544,5	28,2
Nitrobenzol	71,2	1,12	514,6	35,6
	(Schmp. 5,8°)	2,20	525,1	32,9
		3,11	542,3	28,7
		4,39	549,0	27,1
		1,03	509,7	36,9
		2,18	519,3	34,4
		3,24	546,1	27,8
		4,42	553,9	26,0
Äthylendibromid	114,9	1,36	477,8	46,1
	(Schmp. 9,6°)	2,48	479,6	45,5
		3,79	502,5	38,9
		4,97	510,5	36,7

[23]) Gomberg und Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 216.

Solvens	K	p	$M_{gef.}$	100 α
p-Bromtoluol	83,9 (Schmp. 27°)	1,29	470,7	48,3
		2,55	483,8	44,2
		3,94	500,9	39,3
		5,01	505,6	38,0
		1,17	498,9	39,9
		2,41	518,0	34,7
		3,67	540,6	29,1
		4,85	569,6	22,5
		1,34	503,8	38,8
		2,65	525,5	32,8
		3,99	552,2	26,4
		5,16	555,8	25,6
p-Dichlorbenzol	75,4 (Schmp. 53°)	1,36	447,8	55,9
		2,52	453,3	54,0
		3,72	463,2	50,7
		5,02	472,4	47,7
		1,22	440,2	58,5
		2,45	458,6	52,2
		3,50	463,7	50,5
		4,52	467,3	49,3

Di-p-Methoxy-hexaphenyläthan (Gomberg und C. C. Buchler, a. a. O., 220 f.):

$$[(p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2 \rightleftarrows 2\,[(p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C].$$

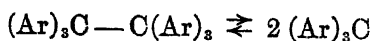
M = 546,5   273,3

Frisch bereitet, nahezu farblos, in Lösung orangegelb.

Solvens	K	p	$M_{gef.}$	100 α
1. Chlorbromäthylen	85,4 (Schmp. −17°)	0,99	399,8	36,6
		2,14	413,4	32,0
		3,31	433,1	29,0
		4,51	435,7	28,2
		1,02	394,7	38,3
		2,25	413,3	32,1
		3,39	420,4	29,8
		4,48	426,9	27,9

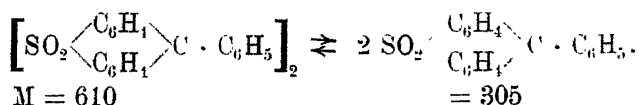
Solvens	K	p	$M_{gef.}$	100 α
2. Benzol	53,0	1,47	429,6	27,1
	(Schmp. 4,6°)	3,25	445,9	22,4
		4,71	447,0	22,1
		6,27	447,0	22,1
		1,56	439,4	24,2
		2,89	441,0	23,8
		4,51	442,1	23,5
		6,01	442,2	23,4
3. Nitrobenzol	70,2	1,32	418,2	30,5
	(Schmp. 5,8°)	2,88	421,4	29,5
		4,49	424,8	28,5
		5,89	422,0	29,4
4. Äthylendibromid	116,1	0,92	385,4	41,7
	(Schmp. 9,8°)	2,15	405,3	34,7
		3,28	407,8	33,9
		1,11	393,6	38,7
		2,26	407,3	34,0
		3,53	407,8	33,9
5. p-Bromtoluol	84,7	1,27	416,0	31,2
	(Schmp. 26,6°)	2,54	417,1	30,9
		3,63	419,2	30,2
		4,98	419,1	30,3
		1,21	415,7	31,3
		2,20	419,1	30,3
		3,44	420,0	30,9
		4,75	419,2	30,2
6. p-Dichlorbenzol	73,5	1,09	372,4	46,6
	(Schmp. 53°)	1,98	388,6	40,5
		3,06	396,4	37,7
		4,05	397,3	37,4
		1,27	386,1	41,4
		2,39	396,9	37,6
		3,61	402,4	35,7
		4,80	408,8	36,0

Gomberg und Buchler schließen aus ihren Messungen, daß die Dissoziation gemäß der Gleichung

$$(Ar)_3C — C(Ar)_3 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C$$

beeinflußt wird sowohl von der Konzentration, als auch von der Temperatur und von der Natur des Lösungsmittels. „Der Dissoziationsgrad fällt mit zunehmender Konzentration und nimmt zu mit steigender Temperatur, wobei die Natur des Solvens ebenfalls einen Einfluß auszuüben scheint“ (l. c. 211).

Wir werden nachher bei der Ableitung der Dissoziationskonstanten der Triarylmethyle zu einer genaueren Formulierung dieser Einflüsse zu gelangen suchen und dabei den Einfluß der Temperatur einschränken.

2,2′-Sulfonido-triphenylmethyl

$$\left[SO_2 \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle C \cdot C_6H_5 \right]_2 \rightleftarrows 2\, SO_2 \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle C \cdot C_6H_5 .$$
$$M = 610 \qquad\qquad = 305$$

M. Gomberg und E. C. Britton[24]) haben dieses von ihnen synthetisierte Triarylmethyl auch auf die Molekulargröße in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht.

Lösungsmittel:							
C_6H_6, kryosk. Konst. K = 50	p =	0,98	1,88	2,85	1,10	1,97	2,96
t = 5,8°	Mgef. =	469,3	493,4	526,7	450,1	474,2	500,3
		1,23	1,83	2,41			
		478,5	469,3	520,3			
p-$CH_3C_6H_4Br$, kryosk. K = 82	p =	1,31	2,27	3,12	0,90	1,70	2,20
t = 27°	Mgef. =	424,9	491,8	499,6	446,0	485,6	503,2

Trotzdem die nach jeder Molekulargewichtsbestimmung ausgeführte Kontrolle der Lösung (Oxydation durch Luft zum Peroxyd und Bestimmung der Menge des letzteren) praktisch die Unversehrtheit des gelösten Radikals ergab, weisen doch die Zahlen der Molekulargröße in den drei Parallelbestimmungen erhebliche Unstimmigkeiten auf. Immerhin kann geschlossen werden, daß in den verdünnteren Lösungen die Depolymerisation der dimeren Form in die monomere bis zu ca. 38 Proz. der letzteren fortgeschritten ist.

---

[24]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1921, **43**, 1945.

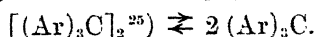
Zusammenfassung. Nach der Sichtung und Bewertung der vorhandenen Beobachtungen über die Molekulargrößen der freien Radikale, der Triarylmethyle $(Ar)_3C$, gelangen wir zu folgendem Ergebnis:

1. Das erste Jahrzehnt (1900—1910) steht unter dem Einfluß der frühesten Molekulargewichtsbestimmungen, welche infolge der noch nicht überwundenen experimentellen Schwierigkeiten und der Wahl des *Triphenylmethyls* als des klassischen Versuchsobjektes zu der Annahme der *dimeren* Form $[(Ar)_3C]_2$ der freien Radikale geführt hatten.

2. Die nächste Etappe der Entwicklung unserer Kenntnisse von den Molekulargrößen dieser Triarylmethyle umfaßt das zweite Jahrzehnt 1910—1920, — sie wird eröffnet durch den von *Schlenk* (1910) geführten Nachweis, daß durch eine geeignete Wahl von Gruppen Triarylmethyle erhalten werden können, die *nur monomer* existieren; so tritt *Tribiphenylmethyl* $(C_6H_5C_6H_4)_3C$ als erstes Beispiel dieses neuen monomeren Typus auf, ihm schließt *Schlenk* (1912) als zweites Beispiel das Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C—C_{10}H_7(\alpha)$ an und zeigt damit, daß die *Natur* der am dreiwertigen C-Atom befindlichen Gruppen, insbesondere also die Biphenyl- und α-Naphthylgruppe $C_6H_5C_6H_4$ bzw. α-$C_{19}H_7$, einen hervorragenden Einfluß auf die Dissoziationstendenz der bimeren Form ausübt. Gleichzeitig zeigt *Schlenk*, daß in siedendem Benzol auch der Urtypus Triphenylmethyl bis zu 27 Proz. als Monomeres vorhanden ist, sowie daß durch Variation der Gruppen, z. B. Einführung von Xanthyl- und Anthronylgruppen, Triarylmethyle synthetisiert werden können, deren Betrag an monomerer Form zwischen $100\,\alpha = 0$ bis 100 Proz. liegt.

M. *Gomberg* (seit 1917) hat dann mit Hilfe einer vervollkommneten Versuchsanordnung und mit vorbildlicher Sorgfalt die *Rolle des Lösungsmittels* bzw.

der Verdünnung und Temperatur auf den Dissoziationsgrad eingehend untersucht und erstmalig genaue Zahlenwerte für verschiedene Verdünnungen und verschiedene Lösungsmittel geliefert. Die grundsätzlichen Ergebnisse von Schlenk werden dadurch bestätigt und durch neue Beispiele erweitert. An dem Diphenyl-α-naphthylmethyl wird gezeigt, daß dieses in Naphthalinlösung zu 100 Proz. dissoziierte, nur monomere freie Radikal in anderen Medien erhebliche Beträge auch des polymeren (bimeren) Triarylmethyls aufweisen kann (bis zu 30 Proz.), demnach ganz allgemein für alle Triarylmethyle die Gleichung gilt:

$$[(Ar)_3C]_2{}^{25)} \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C.$$

Je nach dem Triarylmethyl, dem Lösungsmittel und der Konzentration (bzw. Temperatur) ist das Gleichgewicht mehr nach rechts bzw. links verschoben, indem zunehmende Verdünnung und erhöhte Versuchstemperatur, sowie die Einführung gewisser polyzyklischer Gruppen in das Radikal die Bildung der monomeren Form bis zu 100 Proz. steigern können.

3. Gegenwärtig sind die folgenden Triarylmethyle bekannt, die vorzugsweise als monomere freie Radikale in der Lösung existieren:

Tribiphenylmethyl $(C_6H_5C_6H_4)_3C$ und Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)C[C_{10}H_7(\alpha)]$, Schlenk, bzw. α- und β-Tribiphenylmethyl (Schmidlin),

Diphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)_2 . (\alpha - C_{10}H_7)C$ und

α-Naphthyl-xanthyl $C_{10}H_7C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$ nach Gomberg.

IV. Elektrochemisches.

A. Elektrochemisches Verhalten der Triarylmethyle und Triarylmethylhalogenide. Wenn es die osmotischen Methoden gewesen sind, die den Beweis für die Existenz der freien monomeren Radikale

[25] Die Existenzmöglichkeit noch höherer Polymeriegrade, etwa in größeren Konzentrationen gewisser Medien, ist dabei nicht ausgeschlossen.

ermöglicht haben, so waren es andererseits die elektrochemischen Untersuchungen, welche uns eindeutige Aufschlüsse über die Natur der freien Radikale und der Triarylmethylhalogenide vermittelten. Von den letzteren sagt P. Pfeiffer[1]: ;„... Diese an sich farblosen Verbindungen geben je nach der Natur des Lösungsmittels sowohl farblose wie farbige Lösungen . . . In den farbigen Lösungen der Triarylmethylhalogenide sind jedenfalls farbige Solvate enthalten . . . Besonders wichtig aber ist die Tatsache, daß die SO_2-Lösungen der Triarylmethylhalogenide starke elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, indem die Halogenide in flüssigem Schwefeldioxyd weitgehend in die Ionen $(R_3C)^+$ und X^- gespalten sind."

Auch F. Straus und Dützmann (1921, a. a. O.) heben die Bedeutung der Leitfähigkeitsmethode gegenüber den rein chemischen Untersuchungsmethoden hervor, indem sie an der Hand ihrer Erfahrungen mit den Chloriden und Bromiden des Dibenzalacetons, Triphenylmethans u. a. feststellten, daß die Unterschiede in der Leitfähigkeit viel schroffer sind als bei der Umsetzung mit Wasser. „. . . Die Methode der Leitfähigkeitsmessungen ist ferner viel exakter und hat auch da mehr Unterschiede erkennen lassen, wo die sehr viel gröbere chemische Methode schon versagt hat" (a. a. O., 23). — Sie läßt noch Verdünnungsgebiete in die Messung hereinbeziehen, die für die chemischen Methoden nicht mehr zugänglich sind, sie läßt auch zeitliche Veränderungen leicht verfolgen, Licht- und Wärmewirkungen unschwer erkennen usw.

Die konduktometrische Untersuchung der Triphenylmethylhalogenide $(C_6H_5)_3CX$ in Lösungen ist gleichzeitig von mir[2]) und, unabhängig, von M. Gomberg[3]) in Angriff genommen worden. Während Gomberg nur je eine Verdünnung in verschiedenen Medien untersuchte und die

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 130.

[2]) P. Walden, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2018.

[3]) M. Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2402.

Frage prüfte, ob überhaupt eine Leitfähigkeit und Ionisation vorhanden sei, habe ich den Fragenkomplex weiter gefaßt und verschiedene Derivate des basischen Kohlenstoffs geprüft. —

Aus den großen λ_v-Werten namentlich des Triphenylmethylbromids $(C_6H_5)_3CBr$ in Schwefeldioxyd, sowie der mit zunehmender Verdünnung zunehmenden molaren Leitfähigkeit, die sich den typischen binären Salzen KJ, $N(CH_3)_4Br$, $(CH_3)_3SJ$ u. a. anschloß, hatte Walden (a. a. O., 1902) gefolgert, daß die Halide $(C_6H_5)_3CX$ ebenfalls einem wahren binären Salztypus sich einordnen und ebenfalls in das Kation $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ und das Anion X' zerfallen. Diese neuartigen, aber echten Salze sind daher Chloride oder Bromide der Base Triphenylcarboniumhydroxyd $(C_6H_5)_3C \cdot OH$, d. h. Triphenylcarboniumchlorid u. -bromid.

In ihrer gleichzeitig erschienenen Untersuchung waren A. v. Baeyer[4]) u. Villiger zu dem Schluß gelangt, daß Triphenylcarbinol keine Base und Triphenylmethylchlorid kein Salz ist, „jedoch wird letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt". Daß dieses nicht zutrifft, sondern daß die Halogenide, ähnlich wie Jodkalium oder Tetramethylammoniumbromid, auch als solche — und in demselben Lösungsmittel — Molarleitfähigkeitswerte von der gleichen Größenordnung wie diese echten Salze liefern, war durch meine Messungen erstmalig nachgewiesen worden.

Ebenso habe ich das Auftreten der Gelbfärbung beim Lösen des Triphenylcarbinols sowie der Triphenylmethylhalide in Schwefeldioxyd hervorgehoben und auf einen chemischen Vorgang (Solvatation) zurückgeführt[2]), zugunsten der letzteren Auffassung sprach auch die erst nach längerem Stehen eintretende Konstanz der Leitfähigkeitswerte des Triphenylcarbinols. Für das freie Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ hatte ich[5]) neben den basischen auch saure Eigenschaften vorausgesetzt, d. h. das Radi-

[4]) A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, S. 1194.

[5]) P. Walden, Zeitschr. physik. Chem. 1903, **43**, 453.

kal als einen amphoteren Elektrolyten angesehen und deshalb seine Auflösung in flüssigem Ammoniak untersucht, leider war die Löslichkeit zu gering, ebenso die des Triphenylcarbinols, so daß keine eindeutige Leitfähigkeitszunahme konstatiert werden konnte. Aus einer eingehenden Untersuchung[5]) hatte ich dann gefolgert, daß die tertiären Halogenverbindungen sich leichter ionisieren als die sekundären und diese leichter als die primären, sowie daß bei gleichem Typus die Natur der Gruppen den Grad der Dissoziation bestimmt.

Es bedeuten: t = Versuchstemperatur; $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit; v = Verdünnung in Litern, enthaltend ein Mol des zu untersuchenden Elektrolyten; λ_v = Molarleitvermögen bei der Verdünnung v; λ_∞ = Grenzwert; $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ = Dissoziationsgrad des Elektrolyten.

I. Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Daß die freien Triarylmethyle, also Kohlenwasserstoffe, in dem Ionisierungsmittel SO_2 nicht nur überhaupt leitende Lösungen, sondern solche geben, die ein erhebliches Leitvermögen besitzen und, wie wahre Elektrolytlösungen, dasselbe mit steigender Temperatur wesentlich zunehmen lassen, hat zuerst Walden[6]) festgestellt, indem er die gelben Lösungen des Triphenylmethyls konduktometrisch untersuchte.

Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$; t = 0°. Gelbe Lösung.

I. Altes Präparat:

ν =	263,2	514,1	1153	1980
λ =	10,35	18,76	24,96	29,95

M. Gomberg und Cone[7]) haben alsdann mit „frisch bereitetem Material von größter Reinheit" die nachfolgenden molaren Leitvermögen bei 0° in SO_2 erhalten:

II. Reinstes frisches Präparat:

I. ν =	24	42	66	98	137	165	230	461	2138
λ =	8,24	11,97	17,14	22,15	26,79	28,89	31,27	32,50	39,59

[6]) Zeitschr. physik. Chem. 1903, **43**, 385, s. a. Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 13929.

[7]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2045.

Die λ-Werte sind für die einzelnen (4) Versuchsreihen auch mit dem reinsten Präparat nicht übereinstimmend, z. B.

	II	III	II	III	II	III	II	IV	III	IV
v =	23,75	28,7	66,8	70	123	137	519	708	1188	1171
λ =	7,20	7,44	15,04	14,93	24,7	22	40,87	36,51	32,98	41,53

Sowohl die Messungen von Walden, als auch die von Gomberg u. Cone erweisen also die auffallende Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff $[(C_6H_5)_3C]_x$ in Schwefeldioxyd ein relativ guter Elektrolyt werden kann.

Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$, bildet gelbgefärbte Lösungen.

t = 0°. v = 19,53 36,2 105,4 172,0 199,0 248 } Walden, a. a. O., u. Ber. d.
λ = 7,95 9,46 14,97 18,87 22,31 22,97 } chem. Ges. 1902, **35**, 2020.

t = −18°. v = 21,5 40 } Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2405;
λ = 13,2 18,0 } 1903, **36**, 385.

Doppelverbindung $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$. Gelbgefärbte Lösungen.

t = 0°. I. v = 163,6 242,8 581 II. 517,9 404 300 219 113 } Walden,
λ = 67,36 64,4 71,35 87,16 83,05 97,75 72,36 60,82 } l. c.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$ ist schlechtleitend, bei v = 139 ist λ = 0,262.

Triphenylmethylbromid $(C_6H_5)_3CBr$. Gelbgefärbte Lösung [3].

t = 0°. v = 95,6 152,7 185,0 380,3 935 2001 } Walden, a. a. O.
λ = 108,5 115,3 119 130 143 152 }

t = −10°. v = 33, λ_v = 108,2. Gomberg, a. a. O.

Zum Vergleich seien folgende echte binäre Salze herangezogen:

KJ.	v = 64	96	128	192	256	384	512	1024	2048
t = 0°.	λ = 51,5	(56,5)	61,5	(67,9)	75,0	(83,5)	92,3	112,4	134,2
$N(C_2H_5)_4J$.	λ = 112,7	—	124,1	—	136,2	—	150,7	164,8	—

Walden, Ber. d. chem. Ges. a. a. O.

---

[3]) Auch das dunkelrote Triphenylmethylsulfat gibt in Schwefeldioxyd leitende Lösungen (Gomberg und Cone, Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 3928), und zwar ist $\lambda_{10} = 49$ (Dieselben, Ebenda 1904, **37**, 3543).

Das Triphenylmethylbromid leitet demnach bei 0° besser als das typische binäre Salz Jodkalium und kommt nahe heran an das Salz Tetraäthylammoniumjodid.

Andere Halogenkohlenwasserstoffe.

$(CH_3)_3CJ$. Die gelbe Lösung zeigt eine zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit, es tritt wohl eine Umlagerung oder Verschiebung zugunsten der Salzform ein: $[(CH_3)_3CJ] \rightleftarrows [(CH_3)_3C]^{\cdot}J'$.

$\nu = 40,5$	sofort gemessen	nach 10'	25'	37'	1h 45'	3h 26'	5h 28'	Walden.
$t = 0°$.	$\lambda = 0,703$	0,853	1,01	1,16	1,35	1,60	1,61	

$(C_{10}H_{16} \cdot 2HJ)$ Dipentenhydrojodid. Die gelbgefärbte Lösung zeigt eine erhebliche zeitliche Zunahme von λ:

$t = 0°$.	$\nu = 252,8$	sofort auf $\nu = 618$,	nach 6'	1h 24'	6h 32'
	$\lambda = 3,30$	⟶ $\lambda = 8,91$	11,35	21,62	27,94

Walden, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2030.

$(C_6H_5)_2CHBr$.	$t = -16°$.	$\nu = 11$,	$\mu = 0,4$	Gomberg.
$(C_6H_5)_2CCl_2$.	$t = -16°$.	$\nu = 6$,	$\mu = 0,02$	
$(C_6H_5)_3CH$.	$t = -14°$.	$\nu = 10$,	$\mu = 0,003$	

Tribiphenylmethylchlorid $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$ in Schwefeldioxyd.

$t = 0°$.	$\nu = 65,3$	102,9	188,7	323,2	553,7	1439,7	∞
	$\lambda = 75,45$	81,38	90,15	99,86	109,81	123,45	125[9])
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\nu}$	$= 0,014$	0,013	0,0099	0,0098	0,0114		

Straus und Dützmann, Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 66.

Die λ_ν-Werte sind ungewöhnlich groß für ein Chlorid, wenn man sie mit den übrigen Triarylmethylchloriden vergleicht.

---

[9]) Vergleicht man die Grenzwerte echter Salze, z. B. der tetraalkylierten Ammoniumsalze bei 0° ($\lambda_\infty \sim 190-200$), mit diesem Wert, und beachtet man, daß in dem relativ schwachen Ionisierungsmittel SO_2 (Diel.-Konstante $\varepsilon \sim 15-16$ bei 0°) diese stärksten Elektrolyte bei $\nu = 1000-1500$ noch weit vom Grenzwert entfernt sind, so erscheint es wenig wahrscheinlich, daß das Tribiphenylmethylchlorid schon bei $\nu = 1440$ praktisch den Grenzwert erreicht haben sollte, sowie daß dieser Grenzwert von der Größenordnung $\lambda_\infty = 125$ ist. Bei $\nu = 103$ würde hier der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{81,38}{125} = 0,65$ sein, was für ein Triarylmethylchlorid ganz ungewöhnlich ist.

Neuerdings haben M. Gomberg und F. W. Sullivan jr.[10]) folgende Messungen in flüssigem SO_2 ausgeführt.

Triphenylmethylhalogenide.

$(C_6H_5)_3C \cdot Cl.$	$\nu =$	154	43,7	18,2	205	61,0	26,3
$t = -8^0.$	$\lambda_\nu =$	24,2	14,0	9,1	27,9	16,6	11,5
$t = 0^0.$	$\lambda_\nu =$	20,2	11,3	7,8	23,1	13,4	9,2
Temp.-Koeff. $c = \frac{\lambda_0 - \lambda_{-8}}{\lambda_{-8} \cdot 8} =$		−0,0022	−0,0024	−0,0018	−0,0021	−0,0024	−0,0025
$(C_6H_5)_3C \cdot$ **Br.**	$\nu =$	237	112	39,6	189	60,7	28,2
$t = -8^0.$	$\lambda_\nu =$	113	108	97,6	117	105	96,4
$t = 0^0.$	$\lambda_\nu =$	118	112	99,5	122	107	97,9
$c =$		+0,0055	0,0048	0,0024	0,0053	0,002	0,0021

Diphenyl-α-naphthylmethylhalogenide.

$(C_6H_5)_2$ / α-$C_{10}H_7$ > $C \cdot Cl.$	$\nu =$	2600	179	59,4	1271	334	46,9
$t = -8^0.$	$\lambda_\nu =$	128	70	50	117	84,6	44,8
$(C_6H_5)_2$ / α-$C_{10}H_7$ > $C \cdot$ **Br.**	$\nu =$	1180	223	55,7	683	184	46,7
$t - 8^0.$	$\lambda_\nu =$	138	118	102	124	108	95,6

Diphenyl-β-naphthylmethylhalogenide.

$(C_6H_5)_2$ / β-$C_{10}H_7$ > $C \cdot Cl.$	$\nu =$	1072	212	30,5	—	283	27,1
$t = -8^0.$	$\lambda_\nu =$	73,8	41,4	20,1	—	42,2	23,2
$(C_6H_5)_2$ / β-$C_{10}H_7$ > $C \cdot$ **Br.**	$\nu =$	692	148	25,9	892	325	27,4
$t = -8.$	$\lambda_\nu =$	131	110	96,5	129	123	96,6

Freie Triarylmethyle in flüssigen SO_2 unter Zusatz von Toluol, da Diphenyl-β-naphthyl in Schwefeldioxyd allein unlöslich ist. Das freie Radikal wurde vorher in Toluol gelöst und gemessene Volumina dieser Lösung (Proz. in Vol.) zu Schwefeldioxyd gegeben.

$(C_6H_5)_3C.$	$\nu =$	211	108	57	195	100	52,9
$t = -8^0.$	$\% =$	2,62	5,11	9,72	2,81	5,47	10,4
	$\lambda_\nu =$	31,4	26,3	20,2	28,6	26,6	19,5
$(C_6H_5)_2$ / β-$C_{10}H_7$ > $C.$	$\nu =$	227	116	60,2	261	133	68,4
	C_7H_8 $\% =$	2,57	5,02	9,57	2,24	4,39	8,41
$t = -8^0.$	$\lambda_\nu =$	34	27,1	22,0	39,4	31,4	22,5

[10]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1818.

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels war $\varkappa = 1 \times 10^{-5}$ bis 10^{-6} (scheinbar wurde sie für die λ_v-Werte nicht in Abzug gebracht, P. W.), und von jedem Stoff wurden zwei unabhängige Versuchsreihen gemessen.

In graphischer Darstellung erhalten wir aus all diesen Werten folgende λ, V-Kurven:

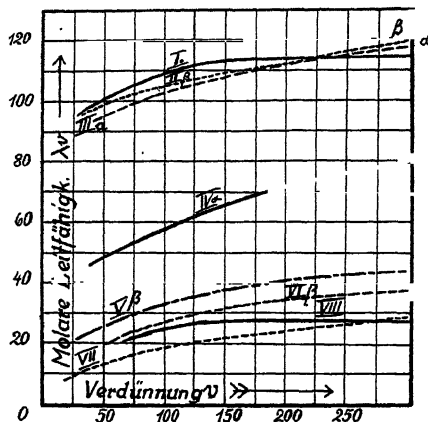



Fig. 12.

Die höchsten λ_v-Werte finden wir bei den Bromiden, während die Chloride in größerem Abstande folgen. Dieses Verhalten der Triarylmethylhalide entspricht genau dem Verhalten von Alkalimetallhaliden in verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln. So ist das molare Leitvermögen der typischen binären Salze Li Cl und Li Br das folgende:

t = 25°.	$v = 20$	LiCl	LiBr
Solvens: Aceton.	$\lambda_v =$	3,3	19,4

Die Chloride ionisieren also schlechter als die Bromide, bzw. befinden sich in einem anderen Molekularzustand als die Bromide. Daß das Triphenylmethylchlorid (und analog wohl auch die anderen Triarylmethylchloride) in der SO_2-Lösung beim Verdünnen und Erwärmen eine Änderung der Konstitution erfährt, dürfte auch aus der Tatsache gefolgert werden, daß es einen negativen Temperaturkoeffizienten hat (c = — 0,0022!). Nimmt man an, daß in

der SO_2-Lösung die Molekeln des Triphenylmethylchlorids solvatisiert sind, etwa $(C_6H_5)_3C^{\cdot}Cl'(SO_2)_x$, bzw. $[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}(SO_2)_xCl'$, und zwar stärker als die Molekeln des Bromids, so wird einer Erhöhung der Temperatur eine Verringerung der Solvatation entsprechen. Machen wir nun die weitere Annahme, daß die Triarylmethylhalogenide $(Ar_3)CX$ ähnlich wie die typischen Salze MX in Schwefeldioxydlösung polymer sind, und daß gerade die solvatisierten polymeren Molekeln eine große Ionisationstendenz haben, so muß eine Temperaturzunahme einen Zerfall der gut leitenden polymeren Solvate in einfachere und schlechter leitende Molekeln bewirken, also eine Abnahme der Leitfähigkeit herbeiführen. Aus dem schnellen Ansteigen der positiven Temperaturkoeffizienten des Triphenylmethylbromids mit der Verdünnung kann gefolgert werden, daß auch dieser Elektrolyt in großen Konzentrationen negative Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens zeigen wird, indem auch in diesem Falle solvatisierte Molekülkomplexe $[(Ar)_3CBr]_x(SO_2)_y$ existieren und stufenweise dissoziieren werden.

In der jüngsten Zeit hat M. Gomberg noch folgende Messungen mitgeteilt:

o-Methoxy-triphenylchlormethan[11])
$(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2C \cdot Cl$ in Schwefeldioxyd.

t = —10°.	$v =$	21,4	28,8	43,5	61,7	144,2	264,8	319,5	991,5	1073,9
rote Lösung.	$\lambda_v =$	63,6	68,3	73,4	79,8	88,6	95,1	99,8	102,7	103,7

o-Methoxy-triphenylbrommethan[11])
$(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2CBr$ in SO_2.

t = —10°.	$v =$	30,7	35,5	65,5	72,2	119,3	152,2	283,0	603,0	950,2	1196,0
tiefrote Lösung.	$\lambda_v =$	86,9	84,6	87,1	99,0	105,1	107,0	115,3	124,3	137,8	153,8

o-Methoxy-triphenylmethyl[11])
$(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C$ in SO_2.

t = —10°.	$v =$	62,4	76,7	125,9	387,7	544,1	635,2	997,5	1173,0
dunkelbraune Lösung.	$\lambda_v =$	4,6	5,1	5,7	7,1	12,2	12,0	13,2	15,0

[11]) M. Gomberg und D. Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 206.

Auch hier verläuft die Leitfähigkeit bzw. Dissoziation in der Reihenfolge: freies Radikal < Chlorid < Bromid.

Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Einen ungefähren Anhaltspunkt für den Dissoziationsgrad α der Triarylmethylhalide können wir folgendermaßen erhalten. Da für das binäre Salz Jodkalium KJ in flüssigem Schwefeldioxyd bei —10° der Grenzwert ungefähr $\lambda_\infty = 200$ sein dürfte[12]), so wird man für die Halide (Bromide und Chloride) der Triarylmethyle im Hinblick auf die relativ großen Kationen den Grenzwert auf $\lambda_\infty = 180$ schätzen können. Bei der Verdünnung v = 100 l haben wir dann folgende Näherungswerte für den Dissoziationsgrad α in SO_2-Lösungen:

Anionen	Kationen				
	$(C_6H_5)_3C\cdot$	$(C_6H_5)_2$ $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C\cdot$	$(C_6H_5)_2$ $(\beta\text{-}C_{10}H_7)C\cdot$	$(o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C\cdot$	$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C\cdot$ (0°)
Cl'	$\frac{21}{180} = 0{,}12$	$\frac{54}{180} = 0{,}30$	$\frac{32}{180} = 0{,}18$	$\frac{84}{180} = 0{,}47$	$\frac{81}{180} = 0{,}45$
Br'	$\frac{109}{180} = 0{,}61$	$\frac{104}{180} = 0{,}58$	$\frac{105}{180} = 0{,}58$	$\frac{102{,}5}{180} = 0{,}57$	—
Farbe der Lösungen der Halide (oder der freien Radikale) in SO_2:	gelborange	grün	rot	rot (rotbraun)	blaustichig rot

Die Dissoziationstendenz dieser Halide steht augenscheinlich in keinem Zusammenhang mit dem Farbton der Lösung. Bemerkenswert ist die annähernd gleiche Dissoziation aller Bromide, da bei v = 100 der Dissoziationsgrad $\alpha \backsim 0{,}58$ beträgt, demnach die Komplexität der Radikale bzw. ihre Natur keinen sichtbaren Einfluß ausübt. Dagegen äußert sich auffällig die Individualität der Gruppen bei den Chloriden, für welche die Ionenbildungstendenz sich deutlich abstuft:

$$o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_5 \geq C_6H_5 \cdot C_6H_4 > \alpha\text{-}C_{10}H_7 > \beta\text{-}C_{10}H_7 > C_6H_5$$

$$\alpha_{100} = \quad 0{,}47 \quad > 0{,}30 > 0{,}18 > 0{,}12$$

[12]) Vgl. a. Kraus und Bray; Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, 35, 1372.

Wenn wir die Dissoziationstendenz der Carboniumbromide $(Ar)_3CBr$ mit derjenigen der Ammoniumbromide $(R)_4NBr$ vergleichen, so erhalten wir folgendes Bild:

Tetramethylammoniumbromid $N(CH_3)_4Br$, bei —15° (nach Gyr):

$\nu = 125$, $\alpha_{125} = \frac{109,5}{194,5} = 0,56$; für die Triarylcarboniumbromide $(Ar)_3C \cdot Br$ haben wir bei —10° und $v = 100$ den Dissoziationsgrad $\alpha \backsim 0,58$ abgeleitet, d. h. beide Salztypen sind praktisch gleich stark dissoziiert, also gleich gute, typische binäre Elektrolyte.

Entsprechend der Salznatur der Triphenylmethylhalogenide werden alle Ionisierungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante weitgehende Ionenspaltung, und bei großer Fluidität auch große Leitfähigkeitswerte λv aufweisen. Wegen chemischer Wechselwirkung scheiden die hydroxylhaltigen Solventien aus; es kommen daher in Betracht: organische Nitrile (auch HCN), Rhodanide, Nitroverbindungen, Ketone, Epichlorhydrin, Acetylchlorid, Halogenkohlenwasserstoffe usw.

II. Nitrile als Ionisierungsmittel. Benzonitril C_6H_5CN als Lösungsmittel. Nach Gomberg[13]) lösen sich Triphenylmethylchlorid und -bromid in Benzonitril in der Kälte farblos, wobei durch Erwärmen die Lösung gelb, beim Abkühlen nach einiger Zeit wieder farblos wird, beim längeren Stehen tritt Zersetzung ein. Eine 0,75proz. Lösung des Chlorids in Benzonitril (Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 5 \times 10^{-6}$) besaß das spezifische Leitvermögen $\varkappa \doteq 18,5 \times 10^{-6}$.

Rechnen wir diese Daten auf das molare Leitvermögen um, so erhalten wir folgende Zahlen:

$(C_6H_5)_3C \cdot Cl$, $\nu = 37,1$, $\lambda_{37,1} = (18,5 - 5) \cdot 10^{-6} \cdot 37,1 \cdot 10^3 = 0,50$. (Der Temp.-Koeffizient müßte abnorm sein. P. W.)

[13]) Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2404.

Tritolylmethylchlorid und -bromid haben Gomberg und Tousley[14]) gemessen, die Lösungen waren grünlichgelb gefärbt. Versuchstemp. t = 20°

$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C \cdot Cl$.	$v =$ 20,6	54,4	88,7	131,9	226,7	375,8	1184
	$\lambda_v =$ 0,203	0.362	0,513	0,641	0,841	1,023	1,713
$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C \cdot Br$.	$v =$ 21,75	54,95	85,59	107,5	281,8	571,9	1161
	$\lambda_v =$ 0,750	1,196	1,464	1,611	2,621	3,969	4,515

Hiernach ist das Bromid wiederum ein besserer Elektrolyt als das Chlorid, und beim Vergleich mit dem Triphenylmethylchlorid ist dieses ein besserer Stromleiter als das Tritolymethylchlorid.

Acetonitril als Lösungsmittel: $(C_6H_5)_3CBr$ ist Stromleiter, es bildet bei 0° farblose, bei Zimmertemperatur gelbliche Lösungen[15]).

III. Aceton: $(C_6H_5)_3C \cdot Br$ gibt farblose Lösungen, welche eine zeitlich rasch ansteigende Leitfähigkeit zeigen[16]).

IV. Nitromethan als Ionisierungsmittel:

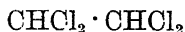
		$v =$	4	5	6	10	16	20
$(C_6H_5)_3C \cdot ClO_4$.	t = 25°.	$\lambda =$	47,7	(49,8)	55,8	(58,0)	64,4	—

A. Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 2590.

Parallel $N(C_2H_5)_4J$.	t = 25°.	$\lambda =$	—	55,3	(57,4)	66,1	—	75,4 Walden.

Die Analogie mit $N(C_2H_5)_4J$ ist hier wie in SO_2-Lösungen augenscheinlich vorhanden.

V. Tetrachloräthan (Acetylentetrachlorid)

$$CHCl_2 \cdot CHCl_2$$

ist von K. A. Hofmann, Kirmreuther und Thal[17]) verwendet worden:

t = 18—19°. $(C_6H_5)_3C \cdot ClO_4$.		$v =$ 30,3	41,8	60	120	480
Lösung rotgelb gefärbt.	I.	$\lambda_v =$ 7,12	5,5	—	—	—
	II.	$\lambda_v =$ 6,1	—	5,7	5,4	5,4

[14]) Amer. Chem. Journ. 1904, **26**, 1522.

[15]) A. Hantzsch und K. H. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 336.

[16]) Hantzsch und Meyer, a. a. O.

[17]) Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 186.

Serie II ist von A. Hantzsch[18]) ausgeführt worden. Dieses Solvens muß zu den Ionisierungsmitteln von geringer dissoziierender Kraft ($\varepsilon < 10$) gehören; nach Analogie mit Tetraäthylamomniumjodid muß Triphenylmethylperchlorat in solchen Medien einen Minimumpunkt in der λ, v-Kurve haben. Größere λ-Werte und ein Hervortreten des Minimums (etwa bei der Verdünnung $v = 50-100$) müßte man in Methylenchlorid CH_2Cl_2 erhalten können.

Tri-p-anisylcarbinolperchlorat[19]), Lösung intensiv orangefarbig: $t = 10^0$. $v = 89$, $\lambda_v = 7{,}86$[20]).

Triphenylmethylchlorid: Lösung in der Kälte fast farblos, in der Siedehitze kräftig hellgelb, ist bei 19^0 kaum leitend[21]).

Triphenylmethylbromid $(C_6H_5)_3CBr$, bei 25^0, für $\nu = 10$, bzw. 100 ist $\lambda = 0{,}011$, bzw. $0{,}013$[22]).

Die Intensität der Färbungen, evtl. die Größe der Isomerisation in den Elektrolytzustand und damit die Leitfähigkeit der Lösungen, fällt in folgender Reihenfolge ab, wobei die bei 18^0 gesättigten Lösungen der vier Perchlorate des Triphenylcarbinols, Tri-p-anisylcarbinols, Dibenzalacetons und Tribiphenylcarbinols sich wesensgleich verhalten[20]) (vgl. jedoch S. 157):

---

[18]) Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 2601.

[19]) Von M. Gomberg und L. H. Cone (Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 142), wurde die Überchlorsäure als ein vorzüglicher Salzbildner mit den Triphenylcarbinolen $(Ar)_3COH$ und Xanthenolen $O\langle{}^{Ar'}_{Ar'}\rangle C\langle{}^{Ar}_{OH}$ benutzt. Die normalen Perchlorate, z. B. $(Ar)_3\,C\,.\,ClO_4$, bilden schöne kristallinische und intensiv gefärbte Salze, sie entstehen 1. durch Doppelumsetzung des entsprechenden Carbinolchlorids mit Silberperchlorat in benzolisch-nitrobenzolischer Lösung, oder 2. direkt durch Neutralisation der nitrobenzolischen Lösung des Xanthenols oder Carbinols mit 70proz. Überchlorsäure. (Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1907, **40**, 1867; Gomberg und Cone, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 142; 1910, **376**, 194.) Unabhängig hat auch Hofmann 1909 die Perchlorsäure als allgemein anwendbar für Basen gefunden (Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 4856; 1910, **43**, S. 178 ff., 1080).

[20]) K. A. Hofmann usw., a. a. O., 187 f.; s. a. Hantzsch, a. a. O., 2591 ff.

[21]) K. A. Hofmann, a. a. O.

[22]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 2599.

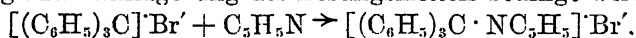
Äthylenchlorid (am intensivsten gefärbt, bestleitend) → Tetrachloräthan → Chloroform → Dichloräthylen (Schmelzpunkt 55°) → Pentachloräthan → Trichloräthylen → Perchloräthylen → Tetrachlorkohlenstoff (die beiden letztgenannten Lösungen sind farblos, erst in der Siedehitze nehmen sie eine Färbung an, diese verschwindet aber beim Abkühlen).

VI. Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ als Lösungsmittel: Triphenylmethylperchlorat, $t = 17°$, $v = 55{,}3$, $\lambda = 11{,}89$[23]).

Wir erinnern an die analogen λ_v-Werte für die echten Salze Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumjodid in Äthylenchlorid:

$t = 25°$.	$v = 50$	200	5000	Walden, Zeitschr. phys. Chem. 1911, 78, 277 und Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, 1913, 930.
$N(C_2H_5)_4J$.	$\lambda = —$	14,69	42,90	
$N(C_3H_7)_4J$.	$\lambda = 10{,}84$	15,12	36,95	

VII. In Pyridin, von A. Hantzsch und Meyer[24]) untersucht, zeigt Triphenylmethylbromid eine zeitliche Abnahme des Leitvermögens, welche durch Solvatbildung bzw. Einlagerung des Lösungsmittels bedingt wird[25]):

$$[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}Br' + C_5H_5N \rightarrow [(C_6H_5)_3C \cdot NC_5H_5]^{\cdot}Br'.$$

letzteres Salz ist isolierbar.

$t = 25°$.	$(C_6H_5)_3CBr$ v	Anfangswerte λ	Endwerte λ	Isoliertes Salz $[(C_6H_5)_3C \cdot NC_5H_5]^{\cdot}Br'$ λ
Farblose Lösungen	263	—	—	10,6
	320	18,9	10,3	—
	520	27,7	12,9	—
	701	—	—	15,3
	1400	29,7	16,6	—
	1604	—	—	21,9
	3175	44,8	23,4	—

[23]) Hofmann usw., l. c.

[24]) Ber. d. chem. Ges. 1910, 43, S. 338.

[25]) Da Pyridin stärker basisch sein dürfte als Triphenylmethyl, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Lösungsmittel Pyridin durch seine große Masse das Bromid solvolysiert, indem auch Wasserspuren in Wirkung treten.

Triphenylmethylchlorid leitet jedoch sehr schlecht und zeigt ein langsames Ansteigen der Leitfähigkeit:

v =	180	700[26]
λ =	0,66	1,19

VIII. m-Kresol ist von Hantzsch[27] benutzt worden; da die Fluidität und Dielektrizitätskonstante ε dieses Mediums gering sind, können nur kleine Werte für die Leitfähigkeit erwartet werden. Der Versuch zeigt dies deutlich:

t = 25°.	v = 16	32	64
$(C_6H_5)_3C \cdot Cl$.	λ = 0,17	0,20	—
$(C_6H_5)_3 \cdot Br$.	λ = 0,58	0,62	—
$(C_6H_5)_3C \cdot ClO_4$.	λ = 1,09	1,08	1,14

IX. Leitfähigkeitsmessungen der Triarylmethylhalogenide $(Ar)_3CX$ in flüssigem Cyanwasserstoff (+ Benzol). Gomberg und F. W. Sullivan jr.[28]) haben die nachfolgenden Messungen ausgeführt, indem sie von jedem Körper zwei unabhängige Versuchsreihen I und II untersuchten.

Lösungsmittel Cyanwasserstoff HCN. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_0 < 1 \cdot 10^{-5}$.
$d_0 = 0,7112$. t = 0°.

Elektrolyt							
$(C_6H_5)_3CCl$.	v =	121	121 (II)	391	393 (II)	1659	1668 (II)
	λ_v =	44	45	77	75	111	115
$(C_6H_5)_3CBr$.	v =	125 (II)	130 (I)	406 (II)	420 (I)	1726 (II)	1790 (I)
	λ_v =	165	166	202	206	212	211
α-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2CCl$.	v =	130 I	131 II	422 I	424 II	1794 I	1704 II
	λ_v =	77	76	117	118	161	170
α-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2CBr$.	v =	126 II	129 I	409 II	416 I	1740 II	1830 I
	λ_v =	174	174	198	197	192	200
β-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2CCl$.	v =	125 I	125 II	404 I	404 II	1690 I	1711 II
	λ_v =	86	85	125	122	166	166
β-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2CBr$.	v =	124 II	127 I	382 I	401 II	1704 II	1767 I
	λ_v =	191	191	203	206	193	216

[26]) Hantzsch und Meyer, a. a. O.
[27]) Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 2602.
[28]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, 44, 1820.

Leider gaben benzolische Lösungen der freien Triarylmethyle beim Mischen mit Cyanwasserstoff amorphe Fällungen, und die Lösung war farblos und nichtleitend.

Die Messungsergebnisse lassen sich durch das Kurvenbild (Fig. 13) darstellen:

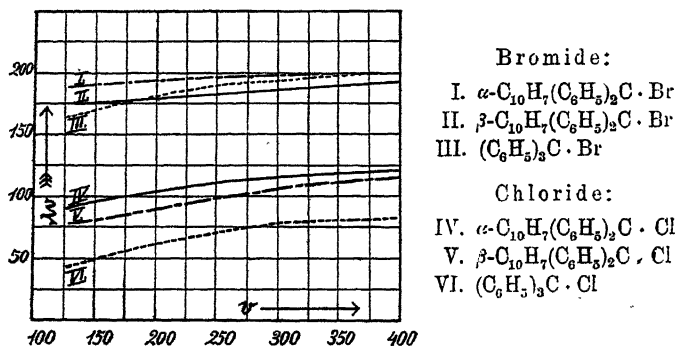



Fig. 13.

Für eine genauere Auswertung des Dissoziationsgrades sind die obigen Zahlenwerte leider nicht genau genug. Die Leitfähigkeitswerte der Triarylmethylhalide sind nämlich in reinem Cyanwasserstoff inkonstant (? durch Kontaktwirkung der Platinelektroden und zeitliche Umlagerung nebst Solvatation). Infolgedessen haben die Autoren bei den obigen Messungen ein Lösungsmittelgemisch $HCN + C_6H_6$ verwandt. Zu 22 ccm HCN wurden zuerst 3 ccm Benzol gegeben, dann 0,07 ccm der Benzollösung des zu untersuchenden Triarylmethylhalides hinzugefügt, — dieses ergab die erste äußerste Verdünnung; dann wurde zu dieser Lösung abermals 0,23 ccm und schließlich 0,7 ccm derselben Benzollösung hinzugetan, — dieserart ergaben sich die drei tabellierten Verdünnungen jeder Versuchsreihe. Es ist ersichtlich, daß das „Lösungsmittel" von der äußersten Verdünnung bis zu der geringsten seine Zusammensetzung änderte, indem die konzentrierten Lösungen benzolreicher waren als die verdünnteste. Den λ_v-

Werten kann aber trotzdem eine Bedeutung zu Orientierungszwecken beigelegt werden.

Da nun der flüssige Cyanwasserstoff zu den bestionisierenden Medien gehört, so können wir annehmen, daß im Verdünnungsgebiet $\nu \leq 400$ der Dissoziationsgrad ein sehr großer sein wird. Berechnen wir nach der Kohlrausch-schen Gleichung $\lambda_\infty = \lambda_\nu - \frac{a}{\sqrt{v}}$ den Grenzwert für die einzelnen Halide, wobei wir die Verdünnungen $\nu = 120 - 420$ (-1700) bevorzugen, so erhalten wir folgende annähernden Grenzleitfähigkeiten λ^0_∞:

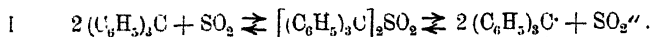
	$\lambda^0\infty$	Dissoziationsgrad α_{125} bei $\nu = 125$ l
Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$	> 180	ca. 25 %
„ bromid $(C_6H_5)_3CBr$	ca. 230	„ 72 „
α-Naphthyldiphenylmethylchlorid $C_{10}H_7(C_6H_5)_2CCl$.	„ 230	„ 39 „
„ bromid $C_{10}H_7(C_6H_5)_2CBr$.	„ 230	„ 76 „
β-Naphthyldiphenylmethylchlorid $C_{10}H_7(C_6H_5)_2CCl$.	„ 230	„ 37 „
„ bromid $C_{10}H_7(C_6H_5)_2CBr$.	„ 230	„ 83 „

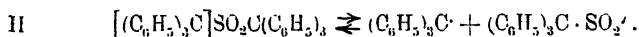
Die Chloride sind jedenfalls viel schlechtere Salze, bzw. viel weniger dissoziiert, als die Bromide. Bei etwa $\nu = 125$ l beträgt der Dissoziationsgrad bei den Chloriden etwa die Hälfte desjenigen der Bromide, und zwar sind die letzteren etwa zu 75 Proz. ionisiert. Wir wollen noch darauf aufmerksam machen, daß die mitgeteilten Dissoziationsgrade sich auf das Gemisch ca. 80 Proz. HCN + 20 Vol.-Proz. C_6H_6 beziehen, die dissoziierende Kraft (bzw. Diel.-Konstante ε) desselben aber erheblich vermindert ist (etwa $\varepsilon = 76$ gegenüber $\varepsilon = 96$ [28a]) für HCN), daher die Dissoziationsgrade in absolutem Cyanwasserstoff bei $\nu = 125$ viel größer, annähernd $100\,\alpha = 95$ Proz. sein werden.

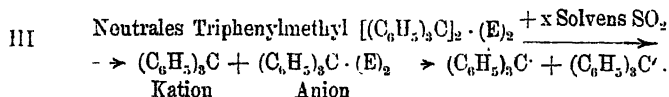
Die Farbe der Halide (und der freien Radikale) ist in flüssigem Cyanwasserstoff dieselbe, wie in Schwefeldioxyd (s. o.) oder in Schwefelsäure.

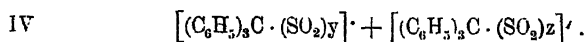
[28a]) Nach G. Bredig (Z. f. angew. Chem. 1923, **36**, 457) ist $\varepsilon = 165$ bei -1^0, also doppelt so groß wie der obige Wert von Schlundt.

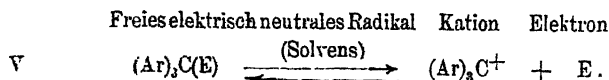
Zur Erklärung der Leitfähigkeit des freien Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$ in Schwefeldioxyd nahm Walden (l. c.) die folgende Reaktion an, die primär eine Addition voraussetzt:

$$\text{I} \qquad 2\,(C_6H_5)_3C + SO_2 \rightleftarrows [(C_6H_5)_3C]_2SO_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C^{\cdot} + SO_2''.$$

Erfolgt die Jonenspaltung stufenweise, so haben wir eine andere Gleichung:

$$\text{II} \qquad [(C_6H_5)_3C]SO_2C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^{\cdot} + (C_6H_5)_3C \cdot SO_2'.$$

Neben dem Triphenylmethylkation tritt hier das Triphenylmethylsulfinsäureanion auf. Nun haben W. Schlenk und R. Ochs[29]) aus Triphenylmethylnatrium und SO_2 in trocknem Äther in fast quantitativer Ausbeute das Salz $(C_6H_5)_3C \cdot SO_2 \cdot Na$ isoliert, das Kristalläther enthält, in Wasser aber bei Zutritt von Luft Schwefeldioxyd abgibt. Die obige Gleichung II würde formal auch derart gedeutet werden können, daß das freie Triphenylmethyl in Schwefeldioxydlösung sowohl als Kation, wie auch als Anion auftreten kann. Daneben kann jedoch noch eine andere Dissoziationsgleichung diskutiert werden (E = Elektron):

$$\text{III} \qquad \text{Neutrales Triphenylmethyl } [(C_6H_5)_3C]_2 \cdot (E)_2 \xrightarrow{+\,x \text{ Solvens } SO_2} \underset{\text{Kation}}{(C_6H_5)_3C} + \underset{\text{Anion}}{(C_6H_5)_3C \cdot (E)_2} \rightarrow (C_6H_5)_3C^{\cdot} + (C_6H_5)_3C'.$$

Gleichzeitig müßte dann aber eine Solvatation beider Ionen in einer verschiedenen Weise stattfinden, oder sie setzt schon bei der neutralen Molekel (Gl. III) ein, im Schlußeffekt haben wir dann

$$\text{IV} \qquad [(C_6H_5)_3C \cdot (SO_2)y]^{\cdot} + [(C_6H_5)_3C \cdot (SO_2)z]'.$$

Die Gleichung I kann jedoch noch eine andere Formulierung erhalten; da nämlich die freien Radikale sehr leicht in den Ionenzustand übergehen, also leicht ein (negatives) Elektron E abzugeben imstande sind, so können wir schreiben:

$$\text{V} \qquad \underset{\text{Freies elektrisch neutrales Radikal}}{(Ar)_3C(E)} \underset{}{\overset{\text{(Solvens)}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Kation}}{(Ar)_3C^{+}} + \underset{\text{Elektron}}{E}.$$

[29]) Ber. d. chem. Ges. 1916, 49, 813.

Das Elektron kann seinerseits auf eine oder mehrere Molekeln des Solvens die negative Ladung übertragen (sich solvatisieren). In dem einfachsten Fall hätten wir dann z. B. die Anionen (SO_2) bzw. (HCN) in der Lösung.

Wünschenswert sind Versuche über die Produkte der Elektrolyse und über die Überführungszahlen der freien Triarylmethyle z. B. in Schwefeldioxyd.

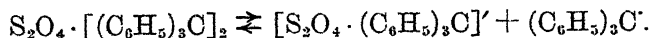
Sieht man die freien Radikale als metallähnliche Gebilde an (als Kationenbildner), so kann man ein Analogon zu ihnen in dem Verhalten der freien Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak finden, da auch hier die blaugefärbten Lösungen nach Cady, Franklin und Kraus gute Stromleiter sind.

Gomberg (a. a. O.) hatte die Möglichkeit diskutiert, daß die paarweise angeordneten Einzelmolekeln des Triphenylmethyls in der Lösung entgegengesetzte Ladung aufnehmen, „ . . . so daß also die eine Hälfte positiv, die andere negativ geladen wäre, in derselben Weise, wie es (Walden 1903) annimmt für Jod in Sulfurylchlorid und Brom in flüssigem Schwefeldioxyd“ [30]).

Auch A. Hantzsch[31]) spricht sich für eine Additionsreaktion aus, indem er die Bildung des Triphenylcarboniumsalzes entweder einer Sulfinsäure $\left((C_6H_5)_3C \cdot S\langle{}^{O}_{O}\right)' \cdot [(C_6H_5)_3C]^{\cdot}$, oder eines Hydrosulfits $S_2O_4''[(C_6H_5)_3C]_2^{\cdot\cdot}$ annimmt.

Die erstgenannte Verbindung kommt auf die Waldenschen Annahmen hinaus; das zweite Verbindungsschema betrifft ein ternäres Salz, das in Schwefeldioxyd nicht monomolekular, sondern entschieden polymer gelöst ist und stufenweise dissoziieren muß, da Schwefeldioxyd eines von den schlechter ionisierenden Medien ist. Das Dissoziationsschema wäre daher in diesem Falle

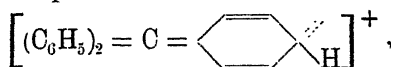
$$S_2O_4 \cdot [(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows [S_2O_4 \cdot (C_6H_5)_3C]' + (C_6H_5)_3C^{\cdot}.$$

---

[30]) l. c., 2050; s. a. Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 3929. Ebenso Ch. A. Kraus, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas. 1923, **42**, 588.

[31]) Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 2607.

Also auch hier haben wir formal das einfache Kation $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ neben dem solvatisierten Anion Triphenylmethyl $[(C_6H_5)_3C \cdot (SO_2)_2]'$. Anders ist die Erklärung von Cole.

Unter dem Gesichtspunkte der „Oktettheorie der Valenz“ hat H. J. Cole[32]) die Dissoziation des Hexaphenyläthans elektronenchemisch zu deuten versucht. In Lösungsmitteln mit unverteilten Elektronen (d. h. in den ionisierenden, wie z. B. SO_2) erfolgt diese Dissoziation unsymmetrisch; durch Elektronenaddition, chinoide Umlagerung usw. entsteht dann ein farbloses negatives Ion $(C_6H_5)_3C-$ und ein gefärbtes positives Ion

$$\left[(C_6H_5)_2 = C = \langle\!=\!=\!\rangle\!\langle^{\cdot\cdot}_{H}\right]^+,$$

das nur in Verbindung mit einem Mol Lösungsmittel vorkommt.

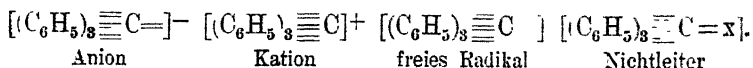
Dieses gefärbte (chinoïde) Kation als Solvat oder als eine SO_2-Verbindung steht nun im Gegensatz zu den obigen Annahmen. Dasselbe müßte identisch sein mit dem Kation des Triphenylbrommethans in Schwefeldioxyd. Bei der Elektrolyse wäre an der Kathode ein anderer Kohlenwasserstoff als an der Anode zu erwarten, da in dem einen Fall das chinoïde Radikal, im andern das einfache Anion $(C_6H_5)_3C-$ zur Abscheidung gelangen. Die Elektrolyse des Triphenylbrommethans (Schlenk und Herzenstein) ergab aber in der Kathodenflüssigkeit nur gewöhnliches Triphenylmethyl. Vielleicht kann aber die Frage nach der eigentlichen chemischen Bindung des SO_2 ganz aus der Betrachtung ausgeschaltet werden, wenn wir nur eine durch Neben- oder Molekülvalenzen bedingte Solvatation voraussetzen. Da nämlich die Färbung der verschiedenen Halide, bzw. freien Triarylmethyle in Schwefeldioxyd subjektiv dieselbe ist wie im flüssigen Cyanwasserstoff oder in Schwefelsäure[33]), so kann natürlich keine feste Bindung vorausgesetzt werden.

---

[32]) Vgl. Chem. Zentralbl. 1923, I, 735 f.; s. a. G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 1916, **38**, 770.

[33]) Gomberg u. Sullivan jr., Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1829.

Für die drei valenzisomeren Formen des Triphenylmethyls gibt C. A. Knorr [33a]) folgende Elektronenkonstitutionsformeln:

$[(C_6H_5)_3 \equiv C =]^-$ $[(C_6H_5)_3 \equiv C]^+$ $[(C_6H_5)_3 \equiv C\ ]$ $[(C_6H_5)_3 \equiv C = x]$.
Anion Kation freies Radikal Nichtleiter

Der Kohlenstoff hat 4 Koordinationsstellen, und die Striche stellen nicht die Valenzen, sondern die exzentrischen Bahnen der (8) verfüglichen Valenzelektronen dar.

Auch für die erheblich leitenden Lösungen der freien Radikale in Cyanwasserstoff ist nach unserer Ansicht eine einfache Solvatation im Sinne der oben für die SO_2-Lösungen gegebenen Formulierung vorläufig ausreichend, um die Bildung der stromleitenden Komplexe oder solvatisierten Ionenradikale zu deuten. Ob zugleich mehr oder weniger stabile Molekularverbindungen vorhanden sind, kann nur durch weitere chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen dieser Lösungen geklärt werden.

Gomberg [34]) war der Meinung, daß die gelbe Farbe des Triphenylmethyls in SO_2-Lösung darauf zurückzuführen ist, daß das letztere in der Lösung im ionisierten Zustande vorhanden ist. Unseres Erachtens widersprechen dieser Ansicht folgende Tatsachen.

Triphenylmethyl. Die gelben Lösungen in Benzol, Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol leiten nicht den elektrischen Strom [35]).

Tribiphenylmethyl. Die tiefvioletten benzolischen Lösungen, die nur monomeres Radikal enthalten, haben weder bei geringer noch bei hoher Konzentration elektrische Leitfähigkeit [36]), es liegen demnach keine meßbaren Ionenmengen vor, und daraus folgt der zwingende Schluß, daß nur ein Körper $(C_6H_5C_6H_4)_3C$ mit dreiwertigem

---

[33a]) Z. anorg. u. allg. Ch. 1923, **129**, 128.
[34]) Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 3929.
[35]) H. Wieland u. Lecher, Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 2558.
[36]) W. Schlenk u. A. Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 16.

Kohlenstoff vorliegen kann. Dagegen ist nach Schlenk und T. Weickel[37]) die intensiv violettrote Lösung in Schwefeldioxyd ein Stromleiter.

Die Färbung — gelb im Falle von Triphenylmethyl, violett im Falle von Tribiphenylmethyl — ist hiernach kein untrügliches Zeichen für den ionisierten Zustand des Triarylmethyls in der Lösung.

Eine andere Seite des Problems bilden die Additionsverbindungen. Auch Benzol gibt mit Triphenylmethyl eine farblose Molekülverbindung $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot C_6H_6$ [38]), ebenso Toluol und die Nitrile[39]). Die Benzol- und Toluollösungen sind aber Nichtleiter, während die Lösung in Acetonitril leitend ist. Es muß daher noch eine chemische Wechselwirkung, wenn auch ohne sonderlich feste Bindung, gleichzeitig Platz greifen, damit das Additionsprodukt zum Elektrolyten sich umformt. Man könnte vielleicht an die Bildung einer salzartigen Verbindung denken, welche zwischen dem „basischen" Radikal und dem „sauren" Lösungsmittel, bzw. zwischen dem amphoteren Triarylmethyl und dem Medium sich einstellt. — Auch Schlenk nimmt die Bildung von Additionsverbindungen in Schwefeldioxydlösungen als Ursache für die Elektrolytbildung an[40]). Er erhielt mit dem Tribiphenylmethyl diese Molekülverbindung in fuchsinroten Kristallen. Und mit Walden und Schlenk setzt auch Wieland[41]) die Bildung derartiger Additionsprodukte als gesichert voraus und findet in dem Lichtabsorptionsbild einen weiteren Beweis.

Die Annahme einer Solvatation bzw. der Bildung einer lockeren salzartigen Additionsverbindung erscheint uns auch gegenwärtig noch als eine brauchbare Arbeitshypothese. Es sei noch auf eine ähnliche Tatsache hingewiesen. Wie die

---

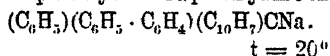
[37]) Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 11.
[38]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 1825.
[39]) Gomberg u. Cone, Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 2036, 2051.
[40]) Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 11.
[41]) Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 2558.

gutleitende blaugefärbte Lösung der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak beim Verdampfen des letzteren das Metall zurückliefert, so läßt sich auch aus der gelbgefärbten gutleitenden Lösung des Triphenylmethyls in flüssigem SO_2 durch Verdampfen des letzteren im Kohlensäurestrom das Triphenylmethyl regenerieren[42]).

X. Bemerkenswert ist die Leitfähigkeit der Natriumsalze der Triarylmethyle in Äther:

I. Triphenylmethylnatrium $(C_6H_5)_3CNa$ $t = 20^0$

V	λ_v
175 Liter	unmeßbar klein
26,6 „	$4,8 \times 10^{-2}$.

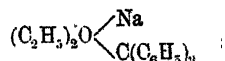
II. Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethylnatrium $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)(C_{10}H_7)CNa$. $t = 20^0$

V	λ_v
195 Liter	$3,15 \times 10^{-2}$
47,4 „	$9,4 \times 10^{-2}$.

Das Verhalten dieser Elektrolyte ist typisch für Elektrolyte in Dissoziatoren mit sehr kleiner Diel.-Konstante: erhebliche λ_v-Werte bei großer Konzentration, schnelle Abnahme von λ_v und Divergieren gegen die Null mit steigender Verdünnung. W. Schlenk und E. Marcus[43]) nehmen zur Erklärung dieses Verhaltens die Bildung von labilen Komplexen $[(\{C_6H_5\}_3C)_m Na_{m-n}]Na_n$ in konzentrierten Lösungen und Zerfall derselben mit wachsender Verdünnung an. Wir möchten darauf hinweisen, daß die obigen Natriumsalze[44]) in dem schwachen Dissoziator Äther höchstwahrscheinlich polymer gelöst sind, demnach eine stufenweise Dissoziation unter Komplexionenbildung naheliegend erscheint. Wie nun

[42]) Vgl. Meyer u. Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 2557.

[43]) Ber. d. chem. Ges. 1914, 47, 1678.

[44]) Es wäre auch die Bildung einer Oxoniumverbindung

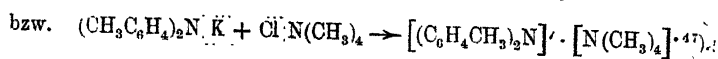
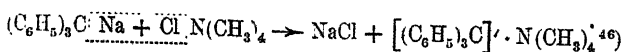
$$(C_2H_5)_2O\begin{matrix}\diagup Na \\ \diagdown C(C_6H_5)_3\end{matrix}$$

ebenfalls denkbar.

normale tetraalkylierte Ammoniumsalze etwa in Chloroform (dessen Diel.-Konstante $\varepsilon_{20} = 4,95$ derjenigen des Äthers $\varepsilon = 4,27$ nahesteht) als polymere Molekeln eine mit der Verdünnung schnell abnehmende Äquivalentleitfähigkeit $\lambda\nu$ zeigen, die bei $\nu = 300 - 450$ ein Minimum passiert, so werden vermutlich auch die Komplexmolekeln in Äther ein ähnliches Bild der λ, ν-Kurve aufweisen.

Über den elektrischen Widerstand der ätherischen (bzw. der äther.-benzol.) Lösung von Magnesiumäthylbromid $Mg\langle^{C_2H_5}_{Br}$ (Grignards Reagens) vgl. Nelson und Evans[45]).

XI. In Pyridinlösungen. Triphenylmethyl-Tetramethylammonium. Beim Ersatz des Natriums (bzw. Kaliums) in Triphenylmethylnatrium bzw. Ditolylaminkalium durch Tetramethylammonium resultieren stromleitende Salze:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Na + Cl \cdot N(CH_3)_4 \rightarrow NaCl + [(C_6H_5)_3C]' \cdot N(CH_3)_4^{\cdot}$$ [46])

bzw. $$(CH_3C_6H_4)_2N \cdot K + Cl \cdot N(CH_3)_4 \rightarrow [(C_6H_4CH_3)_2N]' \cdot [N(CH_3)_4]^{\cdot}$$ [47]).

Die beiden gefärbten Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert, indem glatt Tetramethylammoniumhydroxyd und Triphenylmethan, bzw. Ditolylamin entstehen. In Pyridin sind sie beide stromleitend.

Ditolylamin-Tetramethylammonium:

$$(C_6H_4CH_3)_2N \cdot N(CH_3)_4, \quad t = 13^0, \quad \nu = 20, \quad \lambda_\nu = 5,72.$$

In dieser Verbindung hat das Radikal Ditolylamin $(C_6H_4CH_3)_2N$ die Rolle negativer Elemente oder Radikale übernommen, — die Verhältnisse erinnern etwa an Natriumamid, wo das Radikal NH_2 dem positiven Na-Atom gegenüber die Funktionen des negativen Ions spielt.

[45]) Nelson und Evans, Journ. Am. Chem. Soc. 1917, **39**, 82.
[46]) Schlenk und J. Holtz, Ber. d. chem. Ges. 1916, **49**, 603.
[47]) Schlenk und J. Holtz, Ebenda 1917, **50**, 276.

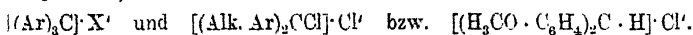
Weniger einfach dürften die Verhältnisse bei dem Triphenylmethyl-Tetramethylammonium in Pyridinlösung liegen. Schlenk und J. Holtz (a. a. O., 605) weisen bereits darauf hin, daß hier ein labiles Anlagerungsprodukt sich zu bilden scheint, da auch Triphenylmethylnatrium beim Lösen in Pyridin dieselbe blutrote Färbung gibt, wie das Salz $(C_6H_5)_3C \cdot N(CH_3)_4$ in Pyridin, weiterer Zusatz von Äther jedoch die ursprüngliche braunrote Farbe des Triphenylmethylnatriums in Äther regeneriert. In welcher Weise diese An- oder Einlagerung des Pyridins sich vollzieht, (auch beim Triphenylmethylbromid begegneten wir solch einem Komplexsalz in Pyridin) und welches die eigentlichen Ionen hier sind, kann aus der bloßen Angabe, daß „eine Pyridinlösung der Substanz den elektrischen Strom leitet", nicht entnommen werden. Ob das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ hier tatsächlich die Funktion der in den Ammoniumsalzen an die fünfte Stickstoffvalenz gebundenen Säurereste übernimmt, müßte durch Elektrolyse oder Überführungsversuche in einem geeigneten (pyridinfreien) Lösungsmittel (vielleicht einem Nitril oder Cyanwasserstoff) nachgeprüft werden. Die Frage, ob hier das Radikal $(C_6H_5)_3C$ als Anion auftritt, erscheint uns daher noch nicht genügend geklärt zu sein, um sie bejahen oder verneinen zu können.

B. Untersuchungen von Fr. Straus und A. Dützmann (1921). Durch Fr. Straus und A. Dützmann[48]) ist die Kenntnis der abnormen Elektrolyte in Schwefeldioxydlösungen ganz erheblich gefördert worden. Nicht nur haben diese Forscher die Zahl derartiger Stromleiter wesentlich vermehrt, sondern sie haben auch den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Größe des Leitvermögens untersucht und damit den Anfang zu einer Stöchiometrie dieser eigenartigen Elektrolyte, bzw. der „abnormen" Kationen gemacht, — als Anionen kommen hierbei wohl nur das Chlor-, bzw. Bromion in Frage. Des weiteren hat sich ein reiches

[48]) Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 1—68.

Material ergeben, das den Zusammenhang zwischen Solvatation (Komplexbildung), Farbänderung und Elektrolytnatur organischer Halogenverbindungen veranschaulicht. Werden, bzw. Vergehen der Elektrolyteigenschaften in der Lösung haben sich als Zeitreaktionen durch den Wechsel der Färbung und durch zeitliche Änderungen des Leitvermögens verfolgen lassen.

Formal reihen sich die von Fr. Straus und Dützmann als gute Elektrolyte erkannten Chloride und Bromide den Chloriden und den Bromiden der Triarylmethyle an, z. B.

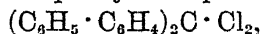
$[(Ar)_3C]^{\cdot}X'$ und $[(Alk.\,Ar)_2CCl]^{\cdot}Cl'$ bzw. $[(H_3CO \cdot C_6H_4)_2C \cdot H]^{\cdot}Cl'$.

Hier wie dort sind also neben dem Chlor- bzw. Bromanion die Kohlenwasserstoffradikale die Kationenbildner. In beiden Fällen haben wir es demnach mit Carboniumsalzen zu tun. Beide Gruppen von Elektrolyten zeichnen sich durch ihre Fähigkeit zur Bildung farbiger Solvate mit SO_2 aus (die teilweise in fester Form haben isoliert werden können). In beiden Gruppen sind also die solvatisierten Kationen charakteristisch gefärbt. Da die Zahlenwerte des molaren Leitvermögens ebenfalls von der gleichen Größenordnung sind, so kann man in beiden Fällen die Beweglichkeiten dieser Carbonium-Kationen als nahezu gleich annehmen, und auch der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ wird annähernd von derselben Ordnung sein. In den Fällen, wo an ein und demselben C-Atom zwei Halogenatome sich befinden, oder wo in der Kette an verschiedenen C-Atomen leicht abdissoziierbare Halogenatome vorhanden sind, kann eine stufenweise Dissoziation auftreten, ähnlich wie bei den Halogeniden zweiwertiger Metalle oder den zweibasischen Säuren.

Bisher liegen noch keine Molekulargewichtsbestimmungen dieser Elektrolyte in Schwefeldioxydlösungen vor; wir wissen daher leider nicht, ob nicht auch eine Polymerie der Molekeln in Frage kommt, — binäre

typische Salze sind ja in Schwefeldioxyd in Gestalt von mehr oder weniger polymeren Molekeln (als. Autokomplexe) gelöst (P. Walden, 1899). Ebenso fehlen noch Messungen der Überführungszahlen, es kann aber als wahrscheinlich angenommen werden, daß die Dissoziationsverhältnisse keineswegs einfache sind, demnach in den konzentrierteren Lösungen des relativ schwachen Ionisierungsmittels SO_2 verschieden gebaute Ionen abdissoziieren können, und zwar Stufenionen, polymere Ionen, Ionensolvate. Eine Dissoziationskonstante k wird man daher nur ausnahmsweise erhalten können, und erst im Verdünnungsgebiete $\nu > 1000$ bis 10 000 werden wir vermutlich zu übersichtlicheren Dissoziationsverhältnissen gelangen.

Leitfähigkeitswerte in flüssigem Schwefeldioxyd bei $t = 0^0$. $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v} = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)\cdot v}$.

Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2 C\!\!<\!\!{H \atop Cl}$, $\nu = 34,31$, unmeßbar klein.

Chlorid des 4,4'-Diphenylbenzophenons
$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C \cdot Cl_2$,
Lösung rein blau mit rotem Dichroismus.

$\nu =$ 58,3	82,4	185,4
$\lambda =$ 0,0204	0,0252	0,0311

p, p-Dimethoxybenzophenon
$(H_3CO \cdot C_6H_4)_2CO$,
farblose Lösung, $\nu = 28,5$, $\lambda_\nu = 0,0076$.

Di-Chlorid dieses Ketons $(H_3COC_6H_4)_2CCl_2$, Lösung dunkelrot bis hellrot:

$\nu =$ 30,14	60,89	123,0	248,5	514,3	1049	2151	∞
$\lambda_\nu =$ 80,91	89,90	99,67	110,8	120,1	134,0	141,5	131 [49])
k = 0,033	0,025	0,020	0,019	0,020	—	—	(k = 0,021)

[49]) Hinsichtlich der Zahlenwerte für die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ verweisen wir auf die Bemerkungen bei den Triarylmethylhalogeniden. — Wir halten die von Straus und Dützmann angenommenen Werte für zu klein, da es ausgeschlossen ist, daß in Schwefeldioxydlösungen ein Elektrolyt schon in Verdünnungen $\nu = 500$ bis 1000 den Grenzwert λ_∞ erreicht hat.

Monochlorid $(H_3CO \cdot C_6H_4)_2 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl}$, Lösung gelbrot.

ν =	26,79	53,57	110,9	227,3	466,0	927,4	2828	8627	24655	∞
λ_ν =	4,84	6.65	9,51	13,13	17,80	23,85	37,85	58,0	78,80	105
$k \cdot 10^4$ =	0,83	0,79	0,80	0,79	0,74	0,72	0,71	—	—	($k = 0,84 \cdot 10^{-4}$)

Chlorid des Fluorenons $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > CCl_2$, Lösung farblos, λ ist unmeßbar klein.

Chlorderivate des Benzalacetophenons $C_6H_5CH : CHCOC_6H_5$.

1. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$,	ν =	18,66	29,55	44,50	80.62
Lösung rosafarbig:	λ_ν =	0,0537	0,0668	0,0685	0,0856
2. $ClC_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CClC_6H_4Cl$,	ν =	32,31	56,0		
Lösung schwach rosa:	λ_ν =	0,0297	0,0397		
3. $ClC_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4Cl$,	ν =	31,3	49,5	75,5	111,3
Lösung rötlichblau:	λ_ν =	0,1436	0,1804	0,2196	0,2564
4. $H_3CO \cdot C_6H_4CH : CH \cdot COC_6H_4OCH_3$,	ν =	31,38	57,59		
Lösung intensiv gelb:	λ_ν =	0,0696	0,0732		

5. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4OCH_3$, Lösung tiefviolett:

ν =	22,3	35,2	52,85	80,6	123,7	185,6	283,9	443,0	666,7	1020	∞
λ_ν =	74,13	81,42	87,78	93,12	99,63	106,75	114,3	122,6	130,3	138,4	127
k =	0,037	0,033	0,030	0,025	0,023	0,024	0,029	—	—	—	(0,027)

6. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Lösung intensiv violett:

ν =	20,86	31,13	47,17	72,4	110,1	166,7	258,9	346,9	527,8	916,2	∞
λ_ν =	86,89	92,96	98,23	104,0	109,9	116,9	123,8	128,0	134,1	141.5	136
k =	0,054	0,047	0,040	0,034	0,031	0,031	0,035	0,044	—	—	(0.045)

7. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CBr \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, die Lösung war blauviolett:

ν =	21,78	31,74	47,85	72.02	108,0	165,8	250,4	379,3	556,4	1153	∞
λ_ν =	61.56	91,68	97,81	103,44	109,56	115,95	124,1	129,9	135,6	147,3	145
k =	—	0.034	0,029	0,025	0,022	0,019	0,020	0,020	0,024	—	(0,024)

Die beiden Verbindungen 6 und 7, d. h. die Chlorbrom- und die gleich zusammengesetzte Dibromverbindung haben praktisch die gleiche Leitfähigkeit, wie aus der folgenden Figur 14 ersichtlich ist. Auf der Abszissenachse sind die λ_ν-Werte (nicht $\varkappa_\nu$) aufgetragen. Kurve 1 bezieht sich auf das Beispiel 5, Kurve 2 und 3 auf die Körper 6 und 7.

Abkömmlinge des Dibenzalacetons,

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$

und Cinnamylidenacetophenons.

1. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, schwach gefärbt: $\nu = 25,3$, $\lambda_\nu = 0,0067$.

2. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, blauviolette Lösung mit rotvioletter Fluoreszenz:

$\nu =$	17,71	26,38	40,63	60,54	89,29	136,17	204,25	307,4	415,9
$\lambda_\nu =$	0,553	0,593	0,643	0,750	0,890	1,027	1,210	1,444	1,649

3. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Die Färbung ist zunächst grünlichgelb, entwickelt sich erst allmählich, indem sie in violettrot umschlägt und zeitlich sich vertieft.

$\nu =$	18,66 (I)	22,21 II	35,68 (I)	43,76 II
$\lambda_\nu =$	0,0564	0,0560	0,0641	0,0637

4. $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, farblose Lösung; $\nu = 27,64$, $\lambda_\nu = 0,028$.

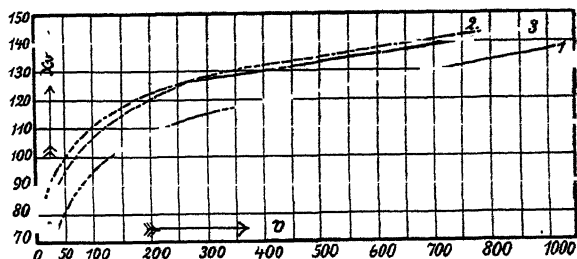



Fig. 14.

5. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$, blaue Lösung mit roter Fluoreszenz.

$\nu =$	27,33	40,86	60,17	87,38	127,6	185,0
$\lambda_\nu =$	0,321	0,381	0,438	0,501	0,572	0,640

6. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, anfangs ist die Lösung schwach grünlich und das Leitvermögen sehr gering, zeitlich vertieft sich die Färbung in blau und parallel damit nimmt λ zu, bzw. wird konstant:

$\nu = 26,65$.

Zeit in Minuten:	2	7	10	15
spez. Leitf. $\varkappa_0 =$	0,372	1,03	1,19	$1,34 \times 10^{-3}$, konstant ($\lambda_\nu = 0,0397$)

7. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, schwach gelb gefärbte Lösung, $\lambda \backsim 0$.

8. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$; die Lösung ist ursprünglich violettblau gefärbt mit rotvioletter Fluoreszenz und die Leitfähigkeit ist erheblich. Zeitlich tritt aber eine Abnahme der Färbung und parallel damit ein Abfall des Leitvermögens ein:

$\nu = 224,1.$

Zeit in Minuten:	1,5	3,5	7,5	11,5	15,5	19,5	23,5	41,5	55,5	85,5
spez. Leitf. $\varkappa \times 10^3 =$	0,37	0,31	0,22	0,16	0,12	0,06	0,03	0,013	0,010	0,008
molares Leitverm. $\lambda =$	8,272	—	—	—	—	—	—	—	—	0,179

9. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Lösung ist rein zitronengelb:

$\nu =$	30,55	63,32
$\lambda_\nu =$	0,0304	0,0365

Der Anfangswert stellte sich nach 5—10 Min. ein.

10. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, grünstichig blau:

$\nu =$	26,58	36,72	55,36	83,95	128,3	202,3	307,0	463,5	702,2	1081,4	∞
$\lambda_\nu =$	79,05	84,42	91,04	97,8	103,6	111,75	118,2	122,7	127,8	133,8	128
k =	0,037	0,035	0,032	0,029	0,027	0,030	0,035	—	—	—	(0,030)

11. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, erst hellgrün gefärbt, wurde die Lösung zeitlich immer dunkler (intensiv blaugrün), und parallel damit nahm das Leitvermögen dauernd zu:

$\nu = 42,84.$

Zeit in Minuten:	= 5	10	14	24	44	64	84	102
spezif. Leitvermögen $\varkappa \times 10^6 =$	0,493	0,913	1,955	2,46	2,70	3,03	3,22	3,25
molares Leitvermögen: $\lambda =$	0,228	—	—	—	—	—	—	1,434

12. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$, intensiv violettrote Lösung:

$\nu =$	29,63	59,31	118,6	234,8	446,2	1419,0
$\lambda_\nu =$	1,099	1,521	2,074	2,889	3,752	6,733

Abkömmlinge des Dicinnamylidenacetons $(C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$.

1. $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$, tieforange gefärbte Lösung:

$\nu =$	28,45	62,6
$\lambda_\nu =$	0,068	0,082

2. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, blaugrüne Lösung. Die Leitfähigkeit nimmt zeitlich rasch ab.

	ν = 35,66	134,6	646,7			
Anfangswerte	λ_ν = 26,3	52,6	9,548			
Zeitwirkung: t in Minuten	3	7	15	27	37	47
ν = 646.7; spezif. Leitfäh. $\varkappa \cdot 10^3$ =	0,148	0.139	0.132	0,117	0,111	0,106
molare Leitfähigkeit λ =	95,48	—	—	—	—	68,55 !

3. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; die anfangs intensiv grüne Lösung verfärbt sich zeitlich und die Leitfähigkeit nimmt gleichzeitig ab:

ν = 37,75.

Zeit in Minuten:	5	10	19	23	25
spezif. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ =	0,061	0,057	0,048	0,046	0,045
molare Leitfähigkeit λ =	2,303	—	—	—	1,70

4. $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Die Lösung ist anfangs hell gelbgrün gefärbt, wird aber zeitlich immer intensiver grün, und parallel damit nimmt die Leitfähigkeit zu.

ν = 39,4.

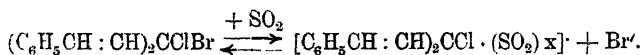
Zeitdauer in Minuten:	2–3	5	10	15	24
spezif. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^4$ =	0,33	0,42	0,560	0,655	0,723
molare Leitfähigkeit λ =	1,289	—	—	—	2,84

In der nachstehenden graphischen Darstellung, Fig. 15, geben wir einen Vergleich dieser eigenartigen Elektrolyte mit einigen typischen binären Salzen und Triarylmethylhalogeniden. Es ist ersichtlich, daß zwischen diesen drei Gruppen von Elektrolyten, d. h.

a) binären anorganischen Salzen (KJ), b) Triarylmethylhalogeniden $((C_6H_5)_3CX)$ und c) den teils sauerstofffreien, teils methoxylhaltigen chlorierten Kohlenwasserstoffen von Straus und Dützmann hinsichtlich der Leitfähigkeit kein Wesensunterschied besteht.

Da die Bromide stärker dissoziieren als die Chloride, so liegt die Annahme nahe, daß in den gefärbten SO_2-Lösun-

gen einer Verbindung vom Typus $(C_6H_5CH:CH)_2CClBr$ die Dissoziation primär am Bromatom einsetzt [50]):

$$(C_6H_5CH:CH)_2CClBr \underset{}{\overset{+SO_2}{\rightleftarrows}} [C_6H_5CH:CH)_2CCl \cdot (SO_2)x]^{\cdot} + Br'.$$

Anders liegt die Frage, wenn Cl und Brom an getrennten Kohlenstoffatomen stehen, wie z. B. in 6., oder wenn die

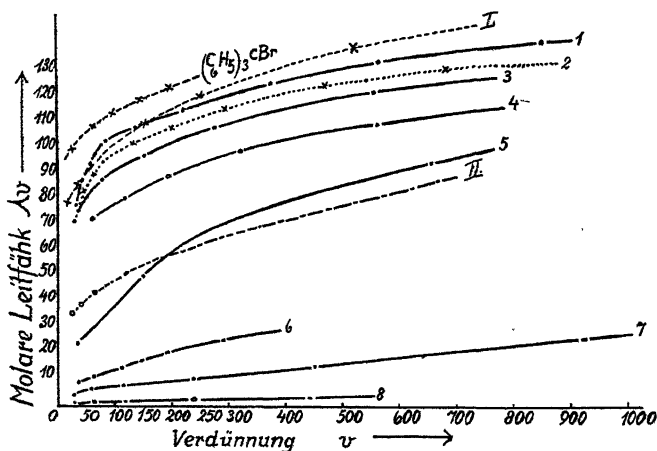



Fig. 15.

I. $(CH_3)_4NCl$
II. KJ
1. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (k = 0,030)
2. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (k = 0,027)
3. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4OCH_3$ (k = 0,021)
4. $(C_6H_5C_6H_4)_3C \cdot Cl$
5. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$
6. $(C_6H_5)_3CCl$
7. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ($k = 8,4 \cdot 10^{-5}$)
8. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot CH:CClC_6H_5$

beiden Chlor- oder die beiden Bromatome teils am tertiären, teils am sekundären C-Atom sich befinden (vgl. Fälle 5, 7, S. 164). Welches Halogenatom wird dann am ehesten zur Ionendissoziation befähigt sein?

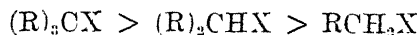
---

[50]) S. a. F. Straus, Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, S. 322.

Erfahrungsgemäß fällt in schlechteren Ionisierungsmitteln (z. B. SO_2, CH_2Cl_2, Aceton) das Dissoziationsvermögen der alkylierten Ammoniumsalze in der Reihenfolge:

Mono- < Di- < Tri- < Tetraalkylammoniumhalogenid.

Falls bei den Carboniumsalzen ähnliche Verhältnisse obwalten, was durchaus wahrscheinlich erscheint, dann wird auch hier die Dissoziationstendenz die Abstufung

$$(R)_3CX > (R)_2CHX > RCH_2X$$

aufweisen. Es dürfte daher bei dem Konkurrieren der beiden Halogenatome das am tertiären[51] C-Atom befindliche am leichtesten zur Aufnahme des (negativen) Elektrons oder zur Anionenbildung befähigt sein. Wenn aber das Halogenatom nicht neben Wasserstoff $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}$, sondern neben einem zweiten Halogenatom $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$, sekundär ionogen gebunden ist, so wird die entscheidende Rolle in die Natur der Radikale R verlegt. Wir haben dann einen dreiionigen Elektrolyten, analog einem Metallchlorid vom Typus MCl_2, vor uns. Neben einem Quecksilberchlorid $HgCl_2$ als einem kaum ionisierten, und neben einem Cadmiumchlorid $CdCl_2$ als einem schlecht ionisierenden Salz können aber ein Calcium- oder Bariumchlorid $BaCl_2$ als stark dissoziierte ternäre Elektrolyte auftreten, indem das *kationbildende Metall*, bzw. dessen Affinität zum Elektron, die Ionisierung des Chloratoms praktisch ganz hintanhalten oder aber auf einen sehr großen Betrag bringen kann. Ähnlich liegen auch die Verhältnisse in den obigen Fällen, wenn das elementare Kation durch ein zusammengesetztes zweiwertiges (organisches) Kation ersetzt ist. Der Vergleich mit Cadmiumhalogeniden rückt noch ein anderes Moment in den Vordergrund, nämlich die *Polymerie* der Molekeln und die *stufenweise* Dissoziation sowohl der letzteren,

---

[51]) Vgl. a. *Walden*, Ber. d. chem. Ges. 1902, 35, 2031.

sowie auch der nichtpolymerisierten Molekeln MCl_2 überhaupt. Wenn nach Hittorf Cadmiumchlorid $CdCl_2$ in Molekularaggregaten Cd_2Cl_4 oder Cd_3Cl_6 vorkommt oder nach McBain in wässeriger Lösung vorwiegend die Ionen $CdCl^{\cdot} + CdCl_3' \rightleftarrows Cd_2Cl_4$ liefert, oder wenn Bariumchlorid $BaCl_2$ in Wasser als ein starker Elektrolyt nach der Dissoziationsgleichung $BaCl_3' + BaCl^{\cdot} \rightleftarrows Ba_2Cl_4 \ldots$ ionisiert ist, dann liegt es nahe, auch für die Dichloride und Dibromide vom Typus $>C<^{X}_{X}$ in dem schwachen Ionisierungsmittel SO_2 teils eine Polymerisation, teils eine Stufendissoziation anzunehmen, und zwar in Abhängigkeit von der Natur des Kations. Wir haben demnach folgende Abstufungen in der Ionisierungstendenz:

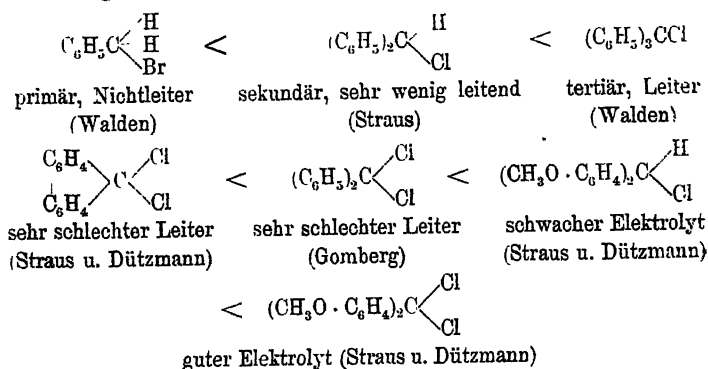
$C_6H_5C(H)(H)Br$ < $(C_6H_5)_2C(H)Cl$ < $(C_6H_5)_3CCl$

primär, Nichtleiter (Walden) — sekundär, sehr wenig leitend (Straus) — tertiär, Leiter (Walden)

$(C_6H_4)_2>C<^{Cl}_{Cl}$ < $(C_6H_5)_2C<^{Cl}_{Cl}$ < $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C<^{H}_{Cl}$

sehr schlechter Leiter (Straus u. Dützmann) — sehr schlechter Leiter (Gomberg) — schwacher Elektrolyt (Straus u. Dützmann)

< $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C<^{Cl}_{Cl}$

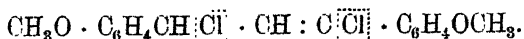
guter Elektrolyt (Straus u. Dützmann)

C. Elektrolyse von Triarylmethylhalogeniden $2(R)_3CX \rightarrow 2(R)_3C + X_2$. Wenn der von mir[52]) gezogene Schluß, daß Triphenylmethylchlorid, bzw. -bromid in Schwefeldioxydlösungen als gute Elektrolyte ähnlich den Ammoniumsalzen in die Ionen $(Ar)_3CX \rightleftarrows (Ar)_3C^+ + X^-$ dissoziieren, so mußte bei der Elektrolyse derartiger Lösungen an der Kathode freies Triphenylmethyl als entladenes Kation $(C_6H_5)_3C$ auftreten. Schlenk und Herzen-

---

[52]) Walden, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2023; Zeitschr. physik. Chem. 1903, **43**, 457.

stein[53]) führten erfolgreich die Elektrolyse durch, indem sie eine relativ konzentrierte Lösung ($\nu = 4{,}09$) des Triphenylmethylbromids $(C_6H_5)_3CBr$ in flüssigem Schwefeldioxyd (in der Kältemischung) mit Platinelektroden, bei einer Stromstärke von 0,15—0,2 Amp. bei 6 Volt Klemmspannung, 5 Stunden lang elektrolysierten. Die getrennte Anodenflüssigkeit gab nach dem Abdunsten braune Kristallkrusten, die vermutlich Triarylmethylperbromid enthielten; die Kathodenflüssigkeit lieferte einen festen Rückstand, der nach dem Auflösen in Benzol die charakteristischen Eigenschaften der gelben Lösung des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$ besaß. Schon vorher hatte Norris[54]) acetonische Lösungen von Tritolylmethylchlorid $(C_6H_4CH_3)_3CCl$ der Elektrolyse unterworfen und an der Kathode eine rote Substanz erhalten (? Solvat des freien Radikals). A. Hantzsch[54]) und K. H. Meyer fanden, daß Triphenylmethylbromid in Aceton den Strom leitet; das Chlorid wird erheblich schlechter leiten und unter Umständen polymer gelöst sein, so daß jener rote Niederschlag des Tritolylmethylchlorids auch ein halogenhaltiges entladenes Stufenion sein kann.

Elektrolyse von p, p-Dimethoxy-1, 3-diphenyl-1, 3-dichlor-propylen (s. a. S. 164 Beisp. 5).

$$CH_3O \cdot C_6H_4CH{:}Cl \cdot CH : C{:}Cl \cdot C_6H_4OCH_3.$$

Dieses in flüssigem Schwefeldioxyd gut leitende Chlorid ($k = 0{,}027$) haben F. Strauß[55]) und Dützmann ebenfalls in SO_2-Lösungen zu elektrolysieren versucht. Die Kathode bedeckte sich dabei nach kurzer Zeit mit einer dünnen Schicht organischer Substanz, was eine Stromunterbrechung zur Folge hatte. (Vielleicht wäre der Versuch mit bewegter [Hg- oder Na-Amalgam-] Kathode zu wieder-

---

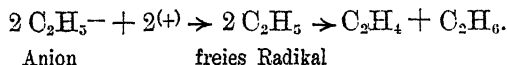
[53]) Schlenk und Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 11.

[54]) Norris, Am. Chem. Journ. 1907, **38**, 629: s. a. Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 338.

[55]) F. Straus und Dützmann, Journ. prakt. Chem. 1921, **103**, 19.

holen: ebenso wäre die Wahl eines anderen Lösungsmittels, etwa eines Nitrils, in welchem das elektrolytisch abgeschiedene Radikal bei Zimmertemperatur löslich sein könnte, in Erwägung zu ziehen. P. W.)

Elektrolyse von Natriumäthyl in Zinkäthyl. F. Hein[56]) hat Natriumäthyl in dem schlechtleitenden Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ als Lösungsmittel der Elektrolyse unterworfen: die Lösung $2\,NaC_2H_5$ in $3\,Zn(C_2H_5)_2$ leitete den Strom gut, an der Kathode bildete sich ein Beschlag von Zink, während an der Anode ein Gasgemisch sich ausschied. Als normales Produkt hätte bei intermediärer Abscheidung von freiem Äthyl C_2H_5 sich Butan $(C_2H_5)_2$ bilden sollen, statt dessen bestanden 82 Proz. des Gasgemisches aus Äthylen (39 Proz.) und Äthan (43 Proz.), was der Autor im Sinne der von Wieland vertretenen Disproportionierungstheorie folgendermaßen deutet:

$$\underset{\text{Anion}}{2\,C_2H_5^-} + 2^{(+)} \rightarrow \underset{\text{freies Radikal}}{2\,C_2H_5} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6.$$

D. Freie Ammoniumradikale $(R)_4N$ bei der Elektrolyse der Ammoniumhalogenide $[N(R)_4]X$. Die gleichzeitigen Versuche von Moissan[57]) und O. Ruff[58]) im Jahre 1901, durch Elektrolysieren von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak zu dem freien Radikal NH_4 zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat, indem an der Kathode nur Gase (Wasserstoff) abgeschieden wurden. W. Palmaer[59]) hatte schon früher (1899) ähnliche versagende Versuche angestellt[60]).

Mehrere Ursachen konnten für diesen negativen Ausgang in Frage kommen. Es konnte z. B. das primär abge-

[56]) F. Hein, Zeitschr. f. Elektrochem. 1922, **28**, 469.

[57]) Moissan, Compt. rend. 1901, **133**, 715.

[58]) Ruff, Ber. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2604.

[59]) Palmaer, Zeitschr. f. Elektroch. 1902, **8**, 729.

[60]) Ergebnislos war auch der Versuch bei —78°; über die Umsetzung zwischen NH_4Cl und K in flüss. Ammoniak, vgl. Schlubach, Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 2829.

schiedene Radikal NH_4 bei der Versuchstemperatur —33,5° einem sofortigen Zerfall unterliegen, dann war aber zu prüfen, ob nicht bei tieferen Temperaturen die Stabilität derart gesteigert ist, daß das Radikal existenzfähig ist. Ferner war die Frage experimentell zu prüfen, ob nicht substituierte (alkylierte oder arylierte) Ammoniumsalze bei der Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks (—33,5°) ein beständigeres Radikal, z. B. $(R)_4N$ liefern?

Palmaer[61]) hat erstmalig den letzteren Weg beschritten und erfolgreiche Ergebnisse erhalten (1902). In einem Dewarschen Gefäß wurden mit Platinelektroden in gesättigten Lösungen, mit flüssigem NH_3 als Lösungsmittel, beim Siedepunkt elektrolysiert:

Tetramethylammoniumhydrat	$N(CH_3)_4OH$,	gibt an der Kathode tiefblaue Schlieren,
Tetramethylammoniumchlorid	$N(CH_3)_4Cl$	ebenso.
Tetraäthylammoniumchlorid	$N(C_2H_5)_4Cl$	ebenso.

Die Elektrolyse liefert also an der Kathode genau dieselbe Farbtönung wie beim Auflösen von Natrium in flüssigem Ammoniak. Bei längerer Dauer des Elektrolysierens wird aber die Blaufärbung allmählich schwächer, nach halbstündiger Elektrolyse kann sie sogar verschwunden sein.

Dieselbe Elektrolyse mit Tetramethylammoniumsalzen $N(CH_3)_4X$ haben Mc Coy und Moore[62]) in äthylalkoholischen Lösungen durchführen können (nachdem Versuche in wässerigen Lösungen nicht gelungen waren): sie erhielten ein kristallinisches festes Amalgam des freien Radikals, das äußerlich sehr ähnlich dem Na-Amalgam ist und unterhalb +10° tagelang beständig war. Die Dichte dieses $N(CH_3)_4$-Amalgams war etwas geringer als diejenige des Quecksilbers, die elektrische Leitfähigkeit ist vergleichbar mit derjenigen des Metalles, chemisch war es

---

[61]) Palmaer, Zeitschr. f. Elektroch. 1902, 8, 729.

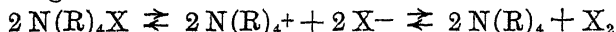
[62]) Mc Coy und Moore, Science, 1909, **30**, 315; Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, **33**, 273, s. a. Schlenk und Joh. Holtz, Ber. d. chem. Ges. 1916, **49**, 604.

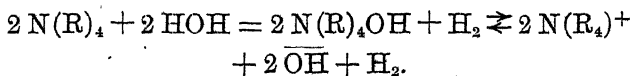
wirksamer als Na-Amalgam. Aus Lösungen von Kupfer- und Zinksalzen fällt das $N(CH_3)_4$-Amalgam sofort diese Metalle, während es mit den Salzen des Natriums und Kaliums die entsprechenden Amalgame bildet, ebenso gibt es mit Ammoniumsalzen die charakteristischen Massen des NH_4-Amalgams. Dieser großen Reaktionsfähigkeit entspricht die große elektrolytische Lösungstension des Tetramethylammoniumamalgams, die um 0,6 Volt höher gefunden wurde, als diejenige von Ammoniumamalgam.

Mc Coy und Moore (a. a. O.) konnten in gleicher Weise auch das Monomethylammoniumamalgam aus den Salzen $N \begin{cases} CH_3 \\ H_3 \\ X \end{cases}$ durch Elektrolyse erhalten.

Die Darstellung des Amalgams von Tetramethylammonium $N(CH_3)_4$ gelang Mc Coy und West[63]) auch, als statt des absoluten Alkohols absoluter Äther als Lösungsmittel gewählt wurde; mit Hg-Elektroden erhielten sie bei $t = -34^{\circ}$ beim Elektrolysieren von Tetramethylammoniumchlorid $N(CH_3)_4Cl$ das silberweiße Amalgam. Das Amalgam des Monomethylammoniums konnten dieselben Forscher auch in wässeriger Lösung als einen leicht zersetzlichen Körper erhalten.

Die geschilderte Amalgambildung verläuft nach der Gleichung

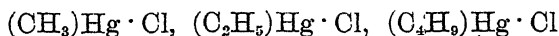
$$2\,N(R)_4X \rightleftarrows 2\,N(R)_4^+ + 2\,X^- \rightleftarrows 2\,N(R)_4 + X_2$$

bzw. das Kation $N(R)_4$ wird entladen (oder verliert seine positive Ladung), löst sich also als freies vierwertiges Radikal in Quecksilber auf. Mit Wasser wird es, ähnlich wie Na-Amalgam, umgebildet:

$$2\,N(R)_4 + 2\,HOH = 2\,N(R)_4OH + H_2 \rightleftarrows 2\,N(R_4)^+ + 2\,\overline{OH} + H_2.$$

Tetrapropylammonium erhielt Ch. A. Kraus[64]) bei der Elektrolyse von Salzen des Tetrapropylammoniums

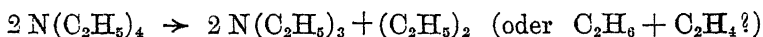
[63]) Mc Coy und West, Journ. Phys. Chem. 1912, **16**, 261.

[64]) Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, **35**, 1732.

$N(C_3H_7)_4X$ in flüssigem Ammoniak, indem kathodisch eine blaue Lösung resultierte; ebenso konnten in flüssigem NH_3 die Chloride der Alkylquecksilberverbindungen:

$$(CH_3)Hg \cdot Cl,\ (C_2H_5)Hg \cdot Cl,\ (C_4H_9)Hg \cdot Cl$$

elektrolysiert werden, indem kathodisch die freien Radikale als schwarze metallähnliche Niederschläge abgesondert wurden.

Eine größere Lebensdauer kann man den blauen Lösungen der freien Radikale in flüssigem Ammoniak verleihen, wenn man die Elektrolysen bei -78^0 (statt bei $-33{,}5^0$) ausführt. H. H. Schlubach[65]) elektrolysierte bei dieser tiefen Temperatur Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$, die blaue Lösung erhielt sich bei -78^0 stundenlang, während bei -33^0 sie merklich schneller sich verfärbte, nach Triäthylamin roch, also den Zerfall des Radikals nach der Gleichung:

$$2\,N(C_2H_5)_4 \rightarrow 2\,N(C_2H_5)_3 + (C_2H_5)_2 \quad (\text{oder } C_2H_6 + C_2H_4?)$$

anzeigte. Die blaue Lösung wird durch Jod entfärbt und gibt Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. Durch orientierende Versuche wurde ermittelt, daß ähnliche Erscheinungen bei den gleichen Versuchsbedingungen auch Tetramethyl- und Tetra-n-propylammoniumjodid geben, während bei der Elektrolyse von Triäthylphenyl-ammoniumjodid an der Kathode sofort Diäthylanilin als Spaltprodukt des primär entstandenen Radikals sich ausscheidet. Über weitere Versuche siehe nachher.

Dibenzyl-dipyridinium als freies Radikal. In alkoholischer, acetonischer (unter Zusatz von wenig Methylalkohol zwecks Erhöhung der Löslichkeit), sowie in wässeriger Lösung haben E. Weitz[66])

---

[65]) Schlubach, Ber. d. chem. Ges. 1920, **53**, 1689. Über eine vermeintliche farblose Form vgl. Schlubach, ebenda 1921, **54**, 2813.

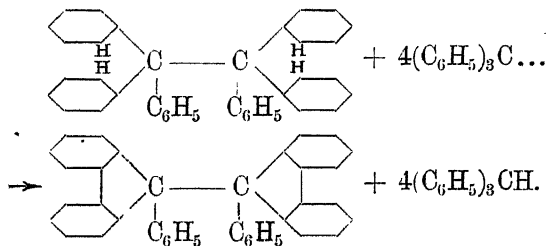
[66]) Weitz und König, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2883, s. a. Emmert, Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 1997; 1920, **53**, 370.

und Th. König das N, N'-Dibenzyl-γ, γ-dipyridiniumdichlorid $\frac{C_7H_7}{Cl}>N\langle\rangle-\langle\rangle N<\frac{C_7H_7}{Cl}$ elektrolysiert, indem eine Quecksilberkathode benutzt wurde. Nach Stromschluß bildete sich an der Kathode kein Gas, sondern eine gelbbraune Schicht, aus der sich violette bis dunkelblaue Krusten ablösten. Nach den Autoren ist hier das freie Radikal abgeschieden worden. Emmert[67]) sieht die blaue Substanz als Chinhydron an. (S. a. nachher: Piccard.)

V. Photochemisches.

A. Einwirkung der Lichtbestrahlung auf die Lösungen der freien Radikale. Triphenylmethyl. M. Gomberg und Cone[1]) beobachteten zuerst, daß die gelbgefärbten Lösungen von Triphenylmethyl dem Lichte gegenüber sehr empfindlich sind und nach wenigen Stunden Belichtung farblos werden. Die Reaktion ist im Dunkeln nicht umkehrbar. Schmidlin u. Garcia-Banùs (a. a. O.) konnten diese photochemische Reaktion auf die Bildung von Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ und Dibiphenylen-diphenyl-äthan, also auf eine Autoreduktion zurückführen:

$$(C_6H_4)_2(H)(H)C(C_6H_5)-C(C_6H_5)(H)(H)(C_6H_4)_2 + 4(C_6H_5)_3C\ldots$$

$$\rightarrow (C_{12}H_8)C(C_6H_5)-C(C_6H_5)(C_{12}H_8) + 4(C_6H_5)_3CH.$$

Diese Radikalveränderung konnten Wieland und C. Müller[2]) bestätigen, und sie verläuft im Prinzip nach

[67]) Emmert und Varenkamp, Ber. d. chem. Ges. 1923, 56, 493.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 3545; s. a. Schmidlin und Garcia-Banùs, ebenda 1912, 45, 1345.

[2]) Lieb. Ann. Chem. 1913, 401, 235.

der von Wieland[3]) für die Diarylstickstoffe aufgestellten Regel, wonach eine Disproportionierung unter Abgabe von Wasserstoff stattfindet. Bei höheren Temperaturen dissoziiert auch das Di-biphenylen-diphenyläthan in freie Radikale, welche dann weitere Umsetzungen erleiden.

Tri-biphenyl-methyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$. Nach J. Schmidlin[4]) wird die blaue Lösungen bildende β-Modifikation in sehr großer Verdünnung am Lichte rascher zerstört als die stabilere, bräunlichrote Lösungen bildende α-Form. Schon Gomberg und Cone (l. c.) geben an, daß die Analoga des Triphenylmethyls gegen Licht anscheinend noch empfindlicher sind als Triphenylmethyl selbst. Die Lichtstärke, Konzentration (und Schichtendicke), sowie die Natur des Lösungsmittels haben einen Einfluß auf die Geschwindigkeit und den Charakter der Umwandlung (l. c., 3546).

Diphenyl-β-naphthylmethyl. In 5proz. Brombenzollösung ließen Gomberg und Sullivan jr.[5]) während dreier Tage das volle Tageslicht des Dezembermonats wirken, — das freie Radikal erwies sich nachher als nur zum Teil verändert, da die belichtete Lösung noch 75 Proz. der theoretischen Menge Sauerstoff absorbierte.

Diphenyl-α-naphthylmethyl. Die tiefrotbraune Lösung dieses freien Radikals in Benzol oder Brombenzol büßte, bei der Exposition dem Lichte durch 15 Monate, allmählich die Farbe ein, indem nur ein geringer Betrag der ursprünglichen Färbung nachblieb. Die Lösung enthielt dann erhebliche Mengen von Diphenylnaphthylmethan $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)CH$; die photochemische Umwandlung verläuft hiernach ähnlich wie beim Triphenylmethyl[6]). Dagegen erwiesen sich in benzolischen Lösungen (in dünn-

---

[3]) Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 202; 1912, **392**, 129.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3177.

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1817.

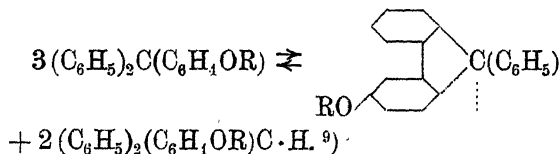
[6]) Gomberg und C. S. Schoepfle, Journ. Amer. Chem. Soc. 1919, **41**, 1666.

wandigen Glasgefäßen) vollkommen lichtbeständig die beiden Triarylmethyle Diphenyl-monobiphenyl-methyl und Phenyl-dibiphenyl-methyl[7]). Die verdünnten benzolischen Lösungen von Tri-β-naphthylmethyl-$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3C$ verlieren ihre violette Färbung am Licht schon in einigen Stunden, doch auch in völliger Dunkelheit werden sie allmählich entfärbt[8]).

p-Benzyloxy-Triphenylmethyl, in Benzollösung (im Quarzrohr) dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, verliert in einigen Stunden die orangegelbe Färbung; an der Luft bildete sich aus der Lösung ein Peroxyd neben einem Kohlenwasserstoff. Es war auch hier eine Autoreduktion eingetreten[9]). Ebenso verhielt sich

p-Methoxytriphenylmethyl in Benzollösung, indem auch hier $^1/_3$ eines ungesättigten (reduzierten) Kohlenwasserstoffs, und zwar 9-Phenyl-3-methoxy-fluoryl, neben $^2/_3$ eines Triarylmethans gebildet waren. In beiden Fällen war also die folgende photochemische Reaktion eingetreten:

$$3\,(C_6H_5)_2C(C_6H_4OR) \rightleftarrows RO\text{-}C_6H_3\text{-}C_6H_4\text{>}C(C_6H_5)$$

$$+\,2\,(C_6H_5)_2(C_6H_4OR)C\cdot H.$$ [9])

Lichtwirkung auf die benzolischen Lösungen von Triarylmethylchloriden. Die große Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Triaryl-halogenmethanen $(Ar)_3CX$ und der Hydroxylgruppe in den Triaryl-carbinolen haben W. Schlenk und A. Herzenstein[10]) veranlaßt, die Wechselwirkung zwischen den

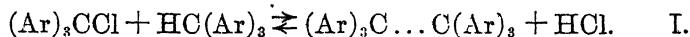
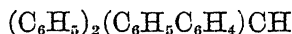
[7]) W. Schlenk und A. Herzenstein, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 3544.

[8]) Tschitschibabin und Korjagin, Journ. prakt. Chem. 1913, **88**, 515.

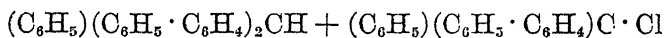
[9]) M. Gomberg und C. C. Buchler, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 209, 214, 219.

[10]) Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 3544.

ersteren und dem Triarylmethan zu untersuchen, um eine etwaige HX-Abspaltung unter Bildung von freiem Triarylmethyl zu konstatieren. Es lag die Möglichkeit für die folgende Reaktion vor:

$$(Ar)_3CCl + HC(Ar)_3 \rightleftarrows (Ar)_3C \ldots C(Ar)_3 + HCl. \qquad I.$$

Die Versuche, diese Abspaltung von HCl durch Kondensationsmittel zu erreichen, schlugen alle fehl; dagegen führte Belichtung in einigen Fällen zum Ziel. Konzentrierte benzolische[11]) Lösungen molekularer Mengen von Diphenyl-monobiphenylmethan

$$(C_6H_5)_2(C_6H_5C_6H_4)CH$$

und -chlormethan $(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$, und ebenso von Phenyl-dibiphenyl-methan und -chlormethan

$$(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH + (C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$$

wurden in dünnwandigen Reagensröhrchen unter Kohlensäure-Atmosphäre eingeschmolzen und einige Stunden lang intensivem Sonnenlicht ausgesetzt. Bald nahm der Inhalt der Röhrchen eine rötliche Färbung an, und zwar zeigte jedes einzelne Röhrchen die Nuance der Lösung des entsprechenden freien Radikals. Beim Öffnen der Röhrchen an der Luft trat dann Entfärbung ein, ein Beweis, daß in geringen Mengen tatsächlich die freien Radikale gebildet worden waren. Der Bildung größerer Mengen der freien Radikale wirkt der gebildete Chlorwasserstoff entgegen, bzw. die Reaktion ist umkehrbar, und das Gleichgewicht strebt unter den gegebenen Versuchsbedingungen mehr nach links (s. o. die Gleichung I). (Eine erheblichere Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts wäre vielleicht beim Entfernen des gebildeten Chlorwasserstoffs durch einen Strom von N_2- oder CO_2-Gas während des ganzen Versuches zu erreichen?)

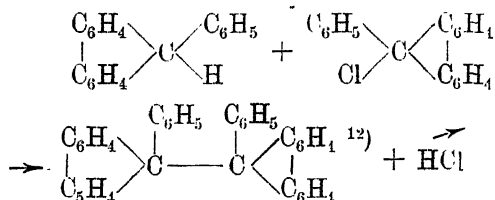
Läßt man die belichteten Glasröhrchen einige Stunden im Dunkeln liegen, so verschwinden die Färbungen voll-

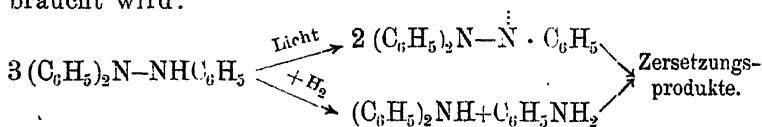
[11]) Der Einfluß der Natur des Lösungsmittels, der Lichtart usw. verdient eine eingehende Untersuchung.

ständig, — es liegt hier also eine umkehrbare photochemische Reaktion vor.

Dagegen verläuft die Lichtreaktion quantitativ für das folgende Dibiphenylen-diphenylderivat:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! \overset{C_6H_5}{\underset{}{C}} - \overset{C_6H_5}{\underset{}{C}} \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} {}^{12)} + HCl$$

Auch Derivate des zweiwertigen Stickstoffs können durch photochemische Reaktionen gebildet werden. So trat nach H. Goldschmidt[13]) bei der Belichtung einer ätherischen Lösung von Triphenyl-hydrazin eine Blaufärbung auf, die den Lösungen des Triphenyl-hydrazyls eigen ist; bereits nach kurzer Zeit wird der Ton mißfarbig, schließlich bräunlich, und nach genügend langer Belichtung kann man aus der Lösung nur die Zersetzungsprodukte des Radikals isolieren. Die Deutung dieses Vorgangs ist wohl die, daß das Triphenyl-hydrazin im Licht Wasserstoff abdissoziiert und das freie Radikal $(C_6H_5)_2N—\dot{N}C_6H_5$ bildet, wobei der Wasserstoff zur Zerlegung des Triphenylhydrazins verbraucht wird:

$$3\,(C_6H_5)_2N\text{–}NHC_6H_5 \begin{cases} \xrightarrow{\text{Licht}} 2\,(C_6H_5)_2N\text{–}\dot{N}\cdot C_6H_5 \\ \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_2NH + C_6H_5NH_2 \end{cases} \rightarrow \text{Zersetzungsprodukte.}$$

Im Dunkeln halten sich die Lösungen wochenlang unverändert. Temperaturerhöhung bei der photochemischen Einwirkung beschleunigt die obige Reaktion.

B. Wirkung der Kathodenstrahlen auf die Triarylchlormethane. Wie die Halogenide der Al-

---

[12]) Über die photochemische Bildung dieses Di-biphenylen-diphenyläthans aus Triphenylmethyl, bzw. Hexaphenyläthan s. o.

[13]) Ber. d. chem. Ges. 1920, **53**, 48, 58.

kalimetalle unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen charakteristische Färbungen annehmen, welche nach Goldstein[14]) durch die Spaltung einzelner Salzmolekeln in freies Metall und Halogen — die in fester Lösung von den übrigen Molekeln zurückgehalten werden — zu erklären sind, so unterliegen die Triarylmethylchloride als Carboniumsalze einer ähnlichen Farbänderung bei der Bestrahlung durch die Kathodenstrahlen. W. Schlenk und A. Herzenstein[15]) fanden folgende Färbungen:

Triphenylchlormethan	Diphenylmonobiphenylchlormethan	Tribiphenylchlormethan
$(C_6H_5)_3CCl$	$(C_6H_5)_2(C_6H_5C_6H_4)CCl$	$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$
gelb	intensiv orangerot	tiefviolett

Es sind dies gerade diejenigen Farben, welche die freien Radikale in Lösung annehmen, so daß der Analogieschluß naheliegend erscheint, daß auch bei diesen Carboniumsalzen eine Aufspaltung der Molekeln in freies Triarylmethyl (und Halogen) stattgefunden hat[16]). Die Ähnlichkeit mit den Alkalihalogeniden bekundet sich auch darin, daß die erzeugten Färbungen (Nachfarben) hier wie dort beim Liegen am Licht verschwinden.

C. Wirkung der Kathodenstrahlen auf die Tetraarylhydrazine[17]). H. Wieland[17]) hat auch die festen farblosen Tetraarylhydrazine $(Ar)_2N—N(Ar)_2$ im Vakuum und unter Kühlung durch flüssige Luft der Einwirkung von Kathodenstrahlen unterworfen. Tetraphenyl- sowie die symmetrischen p-Ditolyl- und p-Di-anisyl-diphenyl-hydrazine und Tetrabiphenylhydrazin ließen die Röhre in prächtig blauer Phosphorescenz erstrahlen. Dabei färbten sich die drei zuerst genannten Substanzen schon

---

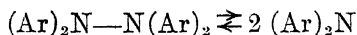
[14]) Goldstein, Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 1976.

[15]) Schlenk und Herzenstein, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 14.

[16]) Vielleicht wäre der Versuch als experimentum crucis anzustellen, ob die freien Radikale, in den entsprechenden Triarylmethylchloriden gelöst, derartig gefärbte feste Lösungen bilden.

[17]) H. Wieland, Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 204, 216.

nach wenigen Sekunden grün, die p-substituierten Tetratolyl- und Tetra-biphenylhydrazine dagegen wurden dunkelgelb. Nach Aussetzen der Bestrahlung wurden die Präparate alsbald wieder völlig farblos. Da diese Farben auch den in der Lösung sich abdissoziierenden freien Diarylstickstoffen zuzukommen scheinen, so liegt die Annahme nahe, daß auch bei der Temperatur der flüssigen Luft durch die Kathodenstrahlen die reversible Reaktion

$$(Ar)_2N—N(Ar)_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_2N$$

stattfindet. —

D. Absorptionsspektren der freien Triarylmethyle und der zugehörigen Ionen. Nach Gomberg (1901) existiert das Triphenylmethyl in zwei Arten, und zwar in einer farblosen festen, sowie in einer gelben, in Lösung anzunehmenden Form[18]). Von J. Schmidlin[19]) ist dann die Ansicht vertreten worden, daß das Triphenylmethyl bereits in fester Form in zwei Modifikationen auftritt: die farblosen Kristalle wandeln sich freiwillig nach einigen Stunden teilweise in die gefärbte Form um; durch Waschen mit Äther oder Benzol läßt sich die leichter lösliche gelbe Form entfernen, sie allein wird momentan durch Sauerstoff in das Peroxyd umgewandelt: $2\,(C_6H_5)_3C + O = O \rightarrow (C_6H_5)_3CO—OC(C_6H_5)_3$; ebenso absorbiert sie momentan Jod, während die farblose Form in beiden Fällen träge reagiert. Also hätten wir auch in der festen Lösung, ebenso wie in der flüssigen Lösung ein Gleichgewicht zwischen der vorwaltenden farblosen Form und der gefärbten Modifikation[20]):

Triphenylmethyl farblos $\rightleftarrows$ gefärbtes Triphenylmethyl.

---

[18]) Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2729; 1902, **35**, 2406; 1904, **37**, 2036; 1907, **40**, 1880.

[19]) J. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2471.

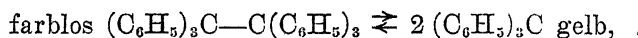
[20]) Gegen diese Auffassung führt Schlenk (Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 1757) an, daß die auftretende Gelbfärbung nur von einer oberflächlichen Zersetzung herrührt, da Triphenylmethylpräparate beim Aufbewahren unter Kohlensäure nach einigen Wochen oberflächlich ganz intensiv gelb werden.

Schon Gomberg hatte beobachtet, daß Erwärmen der Lösung die Farbintensität verstärkt, längeres Erwärmen aber Zersetzungen hervorruft. Schmidlin[21]) zeigte, daß eine bei 15° orangegelbe Lösung des Triphenylmethyls in Chloroform bei —63° vollkommen farblos erscheint, sowie daß in diese Lösung 3—4 Minuten lang ein rapider Sauerstoffstrom eingeleitet werden kann, ohne daß eine wesentliche Peroxydbildung eintritt, da man nachher an der kalt filtrierten Lösung durch Erwärmen die gelbe Farbe wieder hervorrufen kann. Die Sonderexistenz zweier Formen des Triphenylmethyls, der farblosen reaktionsträgeren und der farbigen reaktionsfähigen, ist daher durch Schmidlin für den festen und gelösten Zustand sichergestellt, und zwar stehen beide Formen miteinander in einem bestimmten Gleichgewicht, das sowohl vom Lösungsmittel, als auch von der Temperatur abhängig ist (Schmidlin[21]), 1908). —

Zur theoretischen Deutung dieses sonderbaren Verhaltens des Triphenylmethyls sind hauptsächlich folgende Annahmen gemacht worden:

I. Die farblose Modifikation = Hexaphenyläthan geht über in das monomere gefärbte Radikal[22]):

$$\text{farblos } (C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C \text{ gelb,}$$

---

was beim Liegenlassen an der Luft in kürzester Zeit geschieht (im letzteren Fall ist es wohl die Superoxydbildung, im ersteren Fall muß es aber ein anderer Vorgang sein, da ja nach Schmidlin erst die gelbe Form momentan das Superoxyd liefert?). Nach Schlenk färbt sich auch Phenyl-dibiphenylmethyl nach einigen Tagen gelb, während es in Lösung eine Rotfärbung zeigt und in das Monomere dissoziiert.

[21]) J. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2471. Kann das scheinbare Ausbleiben der Peroxydbildung bei —63° nicht einfach auf eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit (großer Temperaturkoeffizient) zurückgeführt werden?

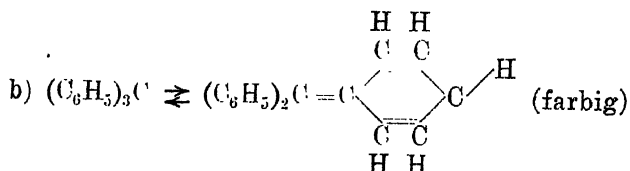
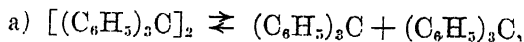
[22]) Vgl. z. B. A. v. Baeyer, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 1195; Flürscheim, Journ. prakt. Chem. 1905, **71**, 505; Werner, Ber. d. chem. Ges. 1906, **39**, 1278; Tschitschibabin, Ber. d. chem. Ges. 1907, **40**, 3970; Wieland, ebenda 1909, **42**, 3029; Piccard, Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 347; Schlenk, Lieb. Ann. Chem. 1910, **372**, 17; 1912, **394**, 179.

d. h. die Farbe der Lösung ist bedingt durch die Konzentration der gefärbten monomeren Molekeln;

II. die Dissoziation betrifft nicht das echte Hexaphenyläthan, sondern die dimolekulare Form des Triphenylmethyls: $[(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C$, es liegt hier also ein Fall von Polymerie, Assoziation, bzw. Autokomplexbildung vor, wie er ähnlich in den Molekeln der Fettsäuren, Nitrile, Aluminiumhalogenide, Stickstofftetroxyd usw. vorkommt[23]);

III. die farbigen monomeren Formen entsprechen nicht den freien Radikalen, sondern werden bedingt durch eine chinoide Tautomerisation[24]) der benzenoiden Triarylmethyle:

a) $[(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_3C,$

b) $(C_6H_5)_3C \rightleftarrows (C_6H_5)_2C{=}C\langle\begin{smallmatrix}CH{=}CH\\ CH{=}CH\end{smallmatrix}\rangle C\langle^{H}$ (farbig)

Als J. Schmidlin (a. a. O., 1912) seine Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylmethyls in Benzol beim Gefrier- und Siedepunkte ausführte und hierbei keine wesentlichen Unterschiede im Dissoziationsgrade fand, bestimmte er auch kolorimetrisch den Einfluß der Temperatur auf die Farbe der Lösungen, — die Temperatursteigerung vom Gefrierpunkt bis auf den Siedepunkt der Benzollösung hatte die Farbe ebenfalls gesteigert, und zwar um das sechsfache. Hieraus konnte geschlossen werden, daß die Zunahme der Farbintensität beim Erwärmen der Lösungen nicht von der Dissoziation, sondern von anderen Faktoren abhängt.

---

[23]) Vgl. M. Gomberg, Ber. d. chem. Ges. 1913, **46**, 227.

[24]) Vgl. P. Jacobson, Ber. d. chem. Ges. 1905, **38**, 196; Gomberg und Cone, ebenda 1906, **39**, 3274; Gomberg, ib. 1907, **40**, 1886; 1913, **46**, 228; Lieb. Ann. Chem. 1909, **370**, 181; 1910, **376**, 208; Gomberg und Sullivan jr., Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1810; s. a. J. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2478.

Im Gegensatz hierzu gelangte Wieland[25]) durch eine kritische Verwertung der Molekulargewichtsbestimmungen Gombergs und Schmidlins zu dem Schluß, daß im schmelzenden Naphthalin das Hexaphenyläthan zu 17,3 Proz. in Triphenylmethyl dissoziiert sei. Indem er auf die Analogie des Triphenylmethyls mit Stickstoffdioxyd besonders hinweist, findet er, daß die Dissoziationshypothese die Farbenänderung vollständig erklärt und die Annahme von chinoïden Bindungsverschiebungen überflüssig macht. Auch Schlenk und Mair[26]) finden, daß die Farbvertiefung mit der Temperatur im Einklange steht mit der Dissoziation, die sie nach der Siedemethode in Benzollösung konstatieren konnten.

H. Wieland und Kurt H. Meyer[27]) haben erstmalig die Absorptionsspektren der Lösungen a) der freien Triarylmethyle und b) der gleich oder ähnlich gefärbten Carboniumsalze und -Doppelsalze miteinander verglichen. So z. B. hat es äußerlich den Anschein, als ob die gelben Lösungen des Triphenylmethyls in Benzol identisch sind mit den gelben Lösungen desselben freien Radikals in Schwefeldioxyd oder mit den gelben Lösungen der Triphenylcarboniumsalze. Elektrochemisch sind sie schon früh als wesentlich verschieden erkannt worden, indem die gelben Lösungen der Carboniumsalze in Schwefeldioxyd als Stromleiter mit dem Ion $(C_6H_5)_3C^+$ erkannt worden sind, die Benzollösungen aber keine Stromleiter sind. Wieland und Meyer fanden nun, daß die Lösungen der freien Methyle ein ganz anders geartetes Spektrum haben als diejenigen der Carboniumsalze. Und zwar:

I. Triphenylmethyl und auch die anderen untersuchten Methyle besitzen ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum mit einem, auch bei großer Verdünnung, wenn die allgemeine

---

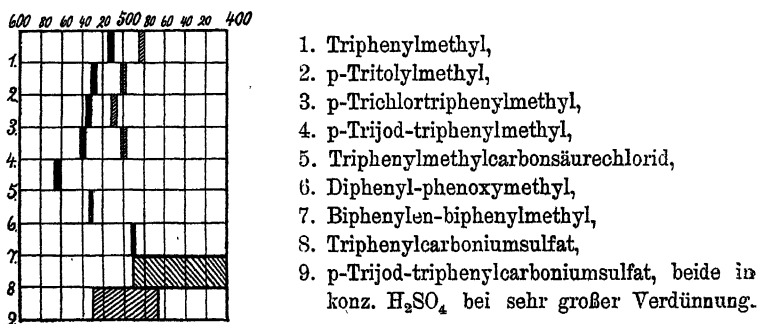
[25]) Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 3029.
[26]) Schlenk und Mair, Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 178.
[27]) Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 2557.

Absorption schon aufgehört hat, noch deutlich sichtbaren scharf abgegrenzten Streifen und einem zweiten, weniger deutlichen, während

II. die gelben Carbinolsalzlösungen eine kontinuierliche Absorption aufweisen, die bei gleicher Konzentration wie I weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endigt (Fig. 16).

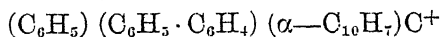
Daß das typische Bandenspektrum des Radikals Triphenylmethyl in auffallender Weise an das gleichartige, bandenreichere des Stickstoffdioxyds NO_2 erinnert und dem-

Fig. 16.

1. Triphenylmethyl,
2. p-Tritolylmethyl,
3. p-Trichlortriphenylmethyl,
4. p-Trijod-triphenylmethyl,
5. Triphenylmethylcarbonsäurechlorid,
6. Diphenyl-phenoxymethyl,
7. Biphenylen-biphenylmethyl,
8. Triphenylcarboniumsulfat,
9. p-Trijod-triphenylcarboniumsulfat, beide in konz. H_2SO_4 bei sehr großer Verdünnung.

nach auf die Verwandtschaft beider hinweist, hatte schon früher Wieland[28]) hervorgehoben. Die gelben nichtleitenden Lösungen des Triphenylmethyls in den organischen Lösungsmitteln zeigen nach Wieland und Meyer scharf das Radikalspektrum I, während in den leitenden Lösungen in Schwefeldioxyd keine Banden, sondern lediglich die kontinuierliche Absorption der ionisierbaren Reihe II sichtbar ist. Aus dieser SO_2-Lösung mit dem ionisierten $(C_6H_5)_3C$ kann man das echte Triphenylmethyl regenerieren, wenn man im Kohlensäurestrom das SO_2 verdampft, — der Rückstand, in Benzol gelöst, gibt dann wieder das charakteristische Spektrum der These I mit den Banden.

[28]) Ber. d. chem. Ges. 1909, 42, 3029.

Das Absorptionsspektrum von freiem Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl in der kaffeebraunen (bzw. in dünner Schicht, schmutzig gelben) benzolischen Lösung haben Jul. Schmidlin[29]) und A. Garcia-Banùs mit dem Spektrum des Carboniums

$$(C_6H_5)\,(C_6H_5\cdot C_6H_4)\,(\alpha\text{—}C_{10}H_7)C^+$$

im Sulfat verglichen (Fig. 17).

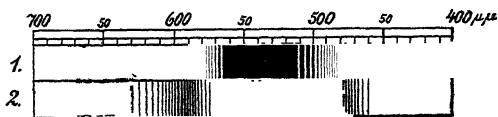
Hiernach besitzt das freie Radikal (nach Schlenk ist dieses Triarylmethyl in gefrierendem Benzol zu 100 Proz. monomer) in einer Verdünnung von 1:5000 ein Bandenspektrum, und zwar weist es ein sehr breites Absorptionsband auf, das bei 480 $\mu\mu$ beginnt, den violetten und noch

1. Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-methyl in C_6H_6, 1 : 5000,
2. Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-carbinol in H_2SO_4, 1 : 50000.

Fig. 17.

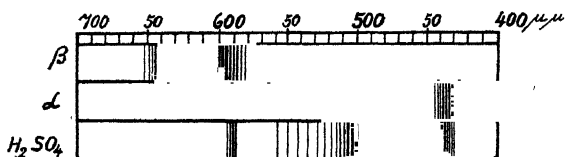
den blauen Teil des Spektrums überdeckt, ein zweites schmales Band liegt im gelben Spektralbezirk. Im Gegensatz zu dem Triphenylcarboniumion $(C_6H_5)_3C^+$ zeigt hier das Ion in der Schwefelsäurelösung des Carbinols ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das freie Radikal, — die frisch bereitete Lösung (die zeitlich sich verändert!) zeigt einen Streifen, der an der Grenze des Blaus bei 480 $\mu\mu$ beginnt und die Hälfte des grünen Spektralbezirks absorbiert, während ein schwach ausgeprägtes zweites Band im gelben und angrenzenden roten Teil des Spektrums liegt[29]).

Die beiden in Lösung verschieden gefärbten Tri-biphenylmethyle $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3C$ hat Schmidlin spektroskopisch untersucht. Das nachstehende Spektrogramm zeigt die großen Unterschiede zwischen der blauen benzo-

---

[29]) Jul. Schmidlin und Garcia-Banùs, Ber. d. chem. Ges. 1912, 45, 3187.

lischen Lösung der β-Modifikation und der rotorange gefärbten Lösung der α-Form, verglichen mit dem Absorptionsspektrum der ionisierten Lösung in H_2SO_4.

Das Absorptionsspektrum der α-Form (Fig. 18) zeigt ein scharfes Band im ganzen violetten Teil des Spektrums, von 430 $\mu\mu$ bis zum Ultraviolett reichend. Die β-Form zeigt bei nahezu derselben Verdünnung (1:6000) ebenfalls ein Band, das auf der Grenze zwischen rot und gelb bei 600 $\mu\mu$ beginnt und bis 640 $\mu\mu$ reicht, indem es ein Drittel des roten Teils des Spektrums überdeckt. Das Band ist nach den kürzeren Wellen hin abschattiert; gleichzeitig beobachtet man hier noch schwach das Band des α-Tribiphenylmethyls.

β-Tribiphenylmethyl, blaue Lösung, 1 : 6000,
α-Tribiphenylmethyl, rotorange Lösung, 1 : 5000,
H_2SO_4 = beide Tribiphenylcarbinole in H_2SO_4, 1 : 60000.
Fig. 18.

Die Lösung beider Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure zeigt in einer Verdünnung von 1 : 60000 ein breites Band, das den ganzen blauen Teil des Spektrums von 440 $\mu\mu$ an bis 510 $\mu\mu$ absorbiert und mit schwächerer Absorption sich noch im grünen Teil des Spektrums fortsetzt. Außerdem macht sich noch bei 590 $\mu\mu$ ein sehr schwaches schmales Band bemerkbar. Es sei daran erinnert, daß das freie Tri-biphenylmethyl (beide Formen) in Benzollösung kryoskopisch in monomeren Molekeln nachgewiesen worden ist[30]).

Tri-β-naphthylcarbinol (β-$C_{10}H_7)_3COH$, schneeweiße Kristalle vom Schmp. 204°, löst sich in Schwefelsäure unter sehr intensiver Färbung, die in dünnen Schichten oder bei sehr geringer Konzentration grünlich, im umgekehrten

[30]) Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1912, 45, 3176 f.

Fall intensiv violett ist. Spektroskopisch geben die Lösungen ein breites Absorptionsband im violetten und grünen Teil des Spektrums, neben der starken Absorption etwa von 490 $\mu\mu$, und weiter zum ultravioletten Rand findet noch eine sehr schwache Absorption von roten Strahlen (etwa von 750 $\mu\mu$) statt[31]). Die Lösungen des freien Tri-β-naphthyl-methyls (in Benzol) gleichen, mit freiem Auge betrachtet, den vorigen, die spektroskopische Untersuchung zeigt aber einen bedeutenden Unterschied, das Absorptionsband erstreckt sich nur auf den violetten, nicht auf den blauen Teil und hat eine scharfe Grenze bei 445 $\mu\mu$, doch auch hier ist noch ein zweites äußerst schwaches Absorptionsband im roten Teil des Spektrums[32]).

Kation und Anion des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C$. Das freie Triphenylmethyl als Kation ist optisch verschieden von dem Anion; als Kation ist es gelb gefärbt, als Anion dagegen rot gefärbt (allerdings ist hierbei der geringe Dissoziationsgrad zu berücksichtigen). Die Frage, ob dieser Farbenverschiedenheit eine wesentliche Verschiedenheit der gesamten Lichtabsorption entspricht, hat F. Hein (1917) durch photographische Aufnahmen der Spektren von Ätherlösungen des aci-Triphenylmethan-Natriums $[(C_6H_5)_3C]' \cdot Na^{\cdot}$ und Vergleich mit dem Spektrum der Triphenylcarboniumsalze $[(C_6H_5)_3]^{\cdot} \cdot X'$ beantwortet[33]). Die nachstehenden Kurvenbilder (Fig. 19) zeigen den Unterschied. Auf der Abszissenachse sind die Schwingungszahlen abgetragen, auf der Ordinatenachse die Log. der Schichtdicken in mm, entsprechend $\frac{n}{10000}$-Lösungen.

Aus der Photographie (Fig. 19) ist zu ersehen, daß das aci-Triphenylmethan-Natrium (Kurve 2) erheblich weiter nach dem Rot zu absorbiert, aber viel weniger intensiv im sichtbaren Spektralgebiet, also wesentlich anders als das

[31]) Tschitschibabin und Korjagin, Journ. prakt. Chem. 1913, 88, 511.
[32]) Dieselben, S. 515.
[33]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 2619.

Triphenylcarboniumsulfat. Die Kurventeile a, b und c entsprechen drei verschiedenen Kontrollaufnahmen in der Nähe des im Ultraviolett liegenden Minimums, sie rühren vermutlich von den durch die Zersetzlichkeit des Salzes bedingten Versuchsfehlern her.

Zusammenfassung. Die bisher vorliegenden Messungen der Absorptionsspektren haben folgende Tatsachen ergeben: 1. Die freien Triarylmethyle $(Ar)_3C$ besitzen in den nichtionisierenden Medien ein charakteristisches Bandenspektrum. 2. Dieselben Triarylmethyle in Ionenform, als Lösungen der Carboniumsalze oder der Carbinole in Säuren, haben ein von den vorigen abweichendes Spektrum, indem sie eine kontinuierliche Absorption, bzw. breite Absorptionsbanden aufweisen. 3. Tritt ein- und dasselbe Triarylmethyl sowohl als Kation $(Ar)_3C^+$, als auch als Anion $(Ar)_3C^-$ auf, so haben diese ein voneinander abweichendes Spektrum. —

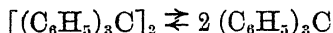
1. $[(C_6H_5)_3C] \cdot SO_4$ in H_2SO_4,
2. $[(C_6H_5)_3C] \cdot Na$ in $(C_2H_5)_2O$.

Fig. 19.

E. Hängt nun die Zunahme der Farbintensität beim Erwärmen bzw. Verdünnen der Lösungen von (teilweise dissoziierten) Triarylmethylen von der Zunahme der Spaltung in die monomeren Molekeln ab?

Wir haben bereits oben hervorgehoben, daß nach der einen Ansicht (z. B. Wieland, Schlenk) diese Frage bejaht werden kann, während ein anderer Teil der Forscher

(z. B. Gomberg, Schmidlin) sie verneint. Für die Bejahung lassen sich die Untersuchungen von J. Piccard[34]) anführen. Hier wurde der Beweis geführt, daß die Gleichgewichtsreaktion

$$[(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C$$

durch die Verdünnung derart verändert wird, daß mit zunehmender Verdünnung V das Gleichgewicht immer mehr nach rechts sich verschiebt. Nach dem Beerschen Gesetz ändert sich die beobachtete Intensität einer Farblösung nicht, wenn man die Flüssigkeit in einem Zylinder von oben aus beobachtet, während man mehr Lösungsmittel hinzufügt; die Farbe der Lösung nimmt umgekehrt proportional der Volumvergrößerung ab, bzw. die Schichtdicken wachsen hier proportional der Verdünnung V (d. h. umgekehrt proportional der Konzentration), die Lichtabsorption bleibt unverändert, das Licht passiert die gleiche Anzahl der absorbierenden Molekeln. Dieses Gesetz bleibt in Kraft, wenn die gelösten Molekeln einheitlich sind oder aus zwei verschiedenen (isomeren) Molekülarten bestehen, deren wechselseitige Menge im konstanten Verhältnis steht und durch den Verdünnungsvorgang keine Änderung erfährt. Ist die Konzentration der einen Modifikation $= C_1$, diejenige der zweiten Molekülart $= C_2$, so ist $\frac{C_1}{C_2} = K$, d. h. die Farbe ist unabhängig von der Verdünnung. Wenn aber die eine Molekülart A ein dissoziierbares Polymeres der andern ist, das beim Lösen teilweise und reversibel in n anders gefärbte Molekeln $A \rightleftarrows a_1 + a_2 + \ldots a_n$ zerfällt, dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C}{C^n} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

d. h. bei zunehmender Verdünnung nimmt die molare Konzentration C (des Körpers A) nicht im gleichen Verhältnis ab wie die molare Konzentration C der Spaltstücke a_1, $a_2 \ldots$,

---

[34]) Piccard, Lieb. Ann. Chem. 1911, 381, 347.

sondern wie C^n (also schneller). Im Gegensatz zum ersten Fall tritt also ein scheinbarer Widerspruch zum Beerschen Gesetz auf. Die Prüfung einer etwa 5proz. ätherischen Triphenylmethyllösung beim Verdünnen mit luftfreiem ausgekochten Äther (in CO_2-Atmosphäre) ergab eine allmähliche Farbenvertiefung von hellgelb bis dunkelorangerot: es tritt also eine Spaltung in kleinere Molekeln, eine Depolymerisation ein; da durch die Molekulargewichtsbestimmungen in den konzentrierteren Lösungen die Existenz eines Körpers von der Molekulargröße $C_{38}H_{30}$ = Hexaphenyläthan dargetan worden war, können die Spaltstücke nur das monomere $C_{19}H_{15}$ = Triphenylmethyl sein.

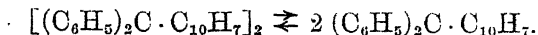
A. Hantzsch[35]) hat darauf hingewiesen, daß es nicht angängig ist, nach Piccard a priori durch das Beersche Gesetz zu entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt, vielmehr in jedem einzelnen Falle vorher festzustellen ist, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt. Ist Polymerie ausgeschlossen, so zeigt die Ungültigkeit von Beers Gesetz Lösungsgleichgewichte von Chromoisomeren an. Nach Hantzsch zeigen u. a. auch die chromoisomeren und valenzisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze Abweichungen von dem kolorimetrischen Verdünnungsgesetz in alkoholischen und wässerigen Lösungen, obgleich Polymerie nie nachgewiesen werden konnte. Auch Spuren von Verunreinigungen können diese Gleichgewichte der chromoisomeren Stoffe bei Veränderung der Konzentration etwas verschieben. Nach H. Wieland und C. Müller[36]) hat sich dieses Piccardsche kolorimetrische Gesetz (in dem von ihm konstruierten Kolorimeter) an dem Tetraanisyl-hydrazin in benzolischer Lösung bestens bestätigt.

Neuerdings haben nun M. Gomberg[37]) und F. W. Sullivan jr. neues Beobachtungsmaterial zu dieser Frage

---

[35]) Hantzsch, Lieb. Ann. Chem. 1911, **384**, 135; 1913, **398**, 379.
[36]) Wieland und C. Müller, Lieb. Ann. Chem. 1913, **401**, 233.
[37]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1825 ff.

beigesteuert. Als geeignetes Objekt wählten sie Diphenyl-β-naphthylmethyl $\left[\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ \beta\text{-}C_{10}H_7\end{matrix}\!\!>\!C\right]_2$, das je nach der Natur der Lösungsmittel und Konzentration eine Dissoziation zwischen 4 bis 50 Proz. der bimeren Form in die monomere zeigt:

$$[(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7.$$

Es hat in konzentrierten Lösungen einen roten Farbenton, in verdünnten — einen hellgelben; fest ist es — ein weißer Körper. Bei den verschiedenen Temperaturen, wie sie für die Kryoskopie in den einzelnen Lösungsmitteln je nach deren Gefrierpunkten in Frage kamen, zeigte es eine schnelle Verminderung des Farbtons mit dem Herabgehen der Temperatur. Da nun sein Dissoziationsgrad aus den Molekulargewichtsbestimmungen bekannt war, so ließ sich durch genaue kolorimetrische Messungen (Kolorimeter von Campbell und Hurley[38]) der Einfluß von Verdünnung und Temperatur auf die Farbintensität feststellen.

Die Kurven in den beiden Figuren 20 und 21 geben die Resultate wieder.

Die Farben der freien Radikale in Schwefeldioxydlösungen sind:

Triphenylmethyl — orangegelb,
Diphenyl-α-naphthylmethyl — grün,
Diphenyl-β-naphthylmethyl — rot.

Die Halide dieser Radikale geben dieselben Farben, wenn sie in SO_2, bzw. HCN oder H_2SO_4 gelöst sind. Vergleicht man die elektrolytisch leitenden Lösungen des freien Radikals Diphenyl-β-naphthylmethyl (oder seiner Halogenderivate) in Schwefeldioxyd mit den Lösungen des Radikals in Benzol, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Phänomen der elektrolytischen Dissoziation und der diese begleitenden Farbänderung gänzlich verschieden ist von dem Phänomen der Dissoziation (Depolymerisation)

---

[38]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, 33, 1112.

und der Farbtönung des freien Radikals in nichtleitenden Lösungen. Dasselbe Resultat ergibt die Betrachtung der grünen Schwefeldioxyd-Lösung des Diphenyl-α-naphthylmethyls und seiner Derivate im Vergleich mit der tiefbraunen Lösung desselben Radikals in Benzol. Subjektiv können Farbähnlichkeiten in den ionisierten und nichtionisierten Lösungen durch den Augenschein konstatiert werden, während die spektroskopischen Messungen wesentliche Unterschiede zwischen den Spektren der Carboniumionen $(Ar)_3C^+$ und der freien Radikale $(Ar)_3C$ ergeben (s. die Figuren 16 ff.).

Gomberg und Sullivan jr. fanden nun, daß die Lösungen des freien Radikals Diphenyl-β-naphthylmethyl in Cyklohexan C_6H_{12}, Benzol C_6H_6 und Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ annähernd dieselbe Farbintensität aufwiesen, und daß die letztere in allen Fällen mit der Verdünnung gleichartig sich veränderte, ungeachtet der Unterschiede in der Dissoziation bzw. des Betrages der monomeren Form in den drei Medien (z. B. ist die Dissoziation in 5proz. Lösung: in C_6H_{12} etwa 4 Proz., in C_6H_6 — etwa 27 Proz., in $C_6H_5NO_2$ — etwa 33 Proz.). Nimmt man die Farbtönung einer 5proz. Lösung als Einheit an, so läßt sich die relative Farbintensität bis herab zu 1 Proz. der Lösung mit Bezug auf diese Einheit berechnen. Trägt man diese Farbwerte gegen die Verdünnung (d. h. gegen die Anzahl Gramme [oder ccm?] des Lösungsmittels, welche 1 g des Radikals enthalten) ein, so erhält man nach Gomberg und Sullivan jr. die Kurven a, b und c der Fig. 20, welche die relative Änderung der Farbintensität mit der Verdünnung veranschaulichen. In gleicher Weise gehen die Autoren bei der graphischen Darstellung der Dissoziation vor, indem sie den Dissoziationsgrad der 5proz. Lösung als Einheit setzen, — es resultieren dann die Kurven a′, b′ und c′, welche die relative Änderung der Dissoziation mit der Verdünnung darstellen.

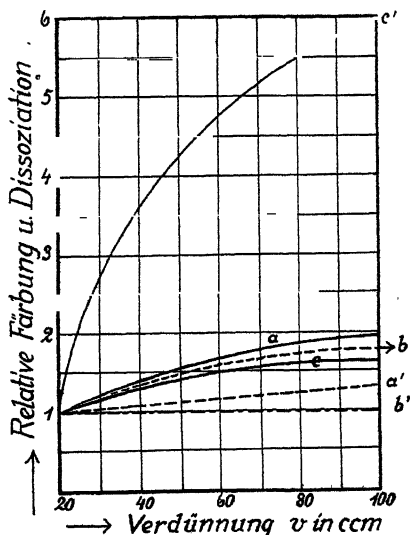
Aus der Figur ist unschwer ersichtlich, daß die zusammengehörigen Kurven a und a', bzw. b und b', bzw. c und c' für keines der drei Lösungsmittel die gleiche oder annähernd die gleiche Steigung bei der gleichen Verdünnungszunahme aufweisen. In Nitrobenzol und Benzol bewirkt eine Konzentrationsabnahme von 5 Proz. auf 1 Proz. (Verdünnung 20 auf 100) etwa eine Verdoppelung der Farbintensität (1 auf 2), während parallel die Dissoziation teils unverändert bleibt (b'), teils nur um ein weniges ansteigt (a'). Umgekehrt verhält sich die Cyklohexanlösung, in welcher die Dissoziationszunahme das Dreifache der Farbzunahme beträgt, c steigt von 1 auf etwa 1,8, während c' von 1 auf etwa 6 ansteigt. Zwischen der durch die Verdünnung bewirkten Farbenverschiebung und der gleichzeitigen Änderung des Dissoziationsgrades besteht hiernach kein einfacher Zusammenhang, gleichen Zunahmen der Verdünnung entsprechen nicht gleiche Beträge der Dissoziation und Farbtönung.

	C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	C_6H_{12}
Farbe . . .	a	b	c
Dissoziation .	a'	b'	c'

Fig. 20.

Was nun den Temperatureinfluß betrifft, so fanden Gomberg und Sullivan jr. (l. c.), daß dasselbe freie Radikal $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot (C_{10}H_7\text{-}\beta)$ in Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 bei dessen Gefrierpunkt ($t = -22^{\circ}$), sowie in

Toluol $C_6H_5CH_3$ bei t = —40° nur schwach gefärbte Lösungen gibt, obgleich der Dissoziationsgrad 15—20 Proz. beträgt. Erwärmt man allmählich diese Lösungen, so setzt die Zunahme der Färbung zwischen —30° und —20° ein, um bei t = 50° das 10fache der früheren Färbung anzunehmen, während gleichzeitig die Dissoziation nur um das $^1/_2$fache gestiegen ist. Nimmt man als Einheit der Färbung die bei — 20° vorhandene Farbintensität an und berechnet man unter Zugrundelegung dieser Einheit die relative Farbintensität bei den verschiedenen Temperaturen zwischen t = — 20° bis + 30°, so erhält man die Kurvenbilder der Fig. 21. Die Kurven a und b stellen die relative Zunahme der Farbe mit der Temperatur dar, und zwar in CCl_4 (Kurve a) bzw. Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ (Kurve b). Wird als Einheit der Dissoziation der bei — 20° vorhandene Wert gesetzt, so erhält man die Dissoziations-Temperaturkurve c, welche den Zusammenhang zwischen der Dissoziations- und Temperaturzunahme wiedergibt. Ein paralleler Verlauf beider Kurvenarten a (bzw. b) und c ist nicht einmal in angenäherter Weise vorhanden. Gleiche Änderungen der Temperatur bewirken hiernach große Änderungen der Farbe bei gleichzeitigen geringen Änderungen des Dissoziationsgrades.

a = Farbe in CCl_4, b = Farbe in $C_6H_5CH_3$, c = Dissoziation.

Fig. 21.

Bekanntlich zeigen die gefärbten Lösungen der freien Triarylmethyle das Verhalten, daß sie 1. beim Schütteln mit Sauerstoff entfärbt werden, daß aber 2. die Farbe

beim Stehen wiederkehrt[39]). Die angenäherte Zahl solcher stufenweisen Entfärbungen und Färbungen hängt von dem in der Lösung vorhandenen Betrage der gefärbten Komponente und von der Geschwindigkeit der Nachbildung derselben aus dem ungefärbten Kohlenwasserstoff ab. Beide Faktoren werden ihrerseits mitbestimmt von der Natur des Mediums, der Konzentration und Temperatur. Gomberg und Sullivan jr. (l. c.) haben für die messende Untersuchung dieses Phänomens eine bequeme Apparatur vorgeschlagen, indem sie Brombenzol als Lösungsmittel benutzten. Um den Verlauf einer solchen Untersuchung zu veranschaulichen, setzen wir die folgende Versuchsreihe an dem o-Methoxy-triphenylmethyl (bzw. Di-o-methoxy-hexaphenyläthan) nach den Messungen von Gomberg und Nishida[40]) hierher. Bei der Reinheitsprüfung des Triarylmethyls mittels der O-Absorption (Peroxydbildung) wurden 92 Proz. gefunden. Die berechnete Sauerstoffmenge wurde unter der Annahme erhalten, daß in der Lösung nur 10 Proz. des gefärbten freien Radikals vorhanden sind, also wenn die gesamte absorbierte O-Menge 40,5 ccm war, so sollte die erstmalig absorbierte Menge $\frac{40,5}{10} = 4,05$, die zweitmalige $\frac{40,5-4,05}{10} = 3,65$ ccm usw. sein.

Intervall (von je 2 Min.):	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ablesung an d. Bürette:	—	3,9	7,2	10,3	13,5	16,4	19,5	21,3	24,2	29,6
Gefundene ccm:	—	3,9	3,3	3,1	3,2	2,9	3,1	2,8	2,9	2,7
Berechnete ccm:	—	4,05	3,65	3,26	2,93	2,74	2,47	2,22	2,00	1,80

Intervall (von je 2 Min.):	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ablesung an d. Bürette:	29,3	31,7	33,2	35,5	37,0	38,4	39,4	40,2	40,5
Gefundene ccm:	2,4	2,5	2,3	2,0	1,4	1,0	0,8	0,3	0,3
Berechnete ccm:	1,62	1,46	1,31	1,18	1,06	0,96	0,86	0,77	0,70

[39]) Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2476; Schlenk und Weickel, Lieb. Ann. Chem. 1909, **372**, 7; Schlenk und Renning, Ebenda 1912, **394**, 194; Schmidlin und Garcia-Banùs, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 3186; eingehend Gomberg und Sullivan jr., Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, **44**, 1823.

[40]) Gomberg und Nishida, Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 205.

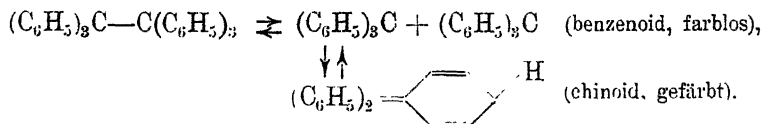
Die Autoren schließen hieraus, daß die Sauerstoffabsorption genügend genau $^1/_{10}$ der gesamten endlich erreichten O-Absorption entspricht, demnach die Annahme berechtigt ist, daß von den 26 bis 49 Proz. der monomolekularen Form nur 10 Proz. als ein gefärbtes Radikal in der Lösung vorhanden sind. — Daß der Reaktionsverlauf nicht ganz regelmäßig ist und die berechneten und die gefundenen Werte nicht immer übereinstimmen, ist ersichtlich. Im allgemeinen ist aber der Gang beider Zahlenreihen übereinstimmend. Da in Brombenzol keine Molekulargewichtsmessungen ausgeführt sind, so ist die Annahme willkürlich, möglicherweise ganz falsch, daß 26 bis 49 Proz. der monomeren Form auch in Brombenzol vorhanden sind, es können ebensogut 10—15 Proz. sein und der gefärbten Form entsprechen. (Die Versuche sollten vielleicht in p-Bromtoluol mit 32,4 Proz. [s. o. S. 131] des Monomeren wiederholt werden.)

Zusammenfassung. Gomberg und Sullivan jr. fassen ihre Versuchsergebnisse dahin zusammen, daß die Änderungen der Farbintensität, welche die freien Radikale in der Lösung bei Änderungen der Konzentration erleiden, unabhängig sind von den Änderungen des Dissoziationsgrades der bimeren Form; ebenso verlaufen die durch Temperaturvariation hervorgerufenen Änderungen der Farbintensität nicht parallel den gleichzeitig auftretenden Änderungen in der Dissoziation: „... Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die Farbbildung in den Lösungen der freien Radikale nicht gänzlich durch die Dissoziation der Hexa-aryl-äthane in Triarylmethyl bedingt ist. Die am meisten befriedigende Erklärung dieser Tatsachen gibt die Hypothese, daß neben der Dissoziation wir noch eine Tautomerisation des benzoiden Triarylmethyls in die chinoide Form haben. Das Gleichgewicht einerseits zwischen der dimolekularen und monomolekularen Form, andererseits zwischen diesen beiden monomolekuren tautomeren Formen wird bei den Ände-

rungen der Konzentration und Temperatur nicht in gleicher Weise beeinflußt" (l. c., S. 1833). Z. B.:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_3C \quad \text{(benzenoid, farblos)},$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$(C_6H_5)_2 = \langle \text{=} \rangle \langle^{H} \quad \text{(chinoid, gefärbt)}.$$

Gomberg und N. E. van Stone[41]) wiesen bei zahlreichen durch Kondensation des Benzophenonchlorids mit orthosubstituierten Phenolen (z. B. o-Kresol, Guajacol, o-Bromphenol, o-Chlorphenol) erhaltenen Carbinolen, sowie deren Brom- und Chlorsubstitutionsprodukten die Tatsache der Tautomerie nach, indem durchweg eine farblose höher schmelzende Modifikation und eine gefärbte niedriger schmelzende (aus Essigsäurelösungen beim Erwärmen) erhältlich sind. Die weiße desmotrope Form geht durch Wärme oder Licht (Sonnen- oder ultraviolettes) durchweg in die gelbe Modifikation über, — die erstere (farblose) besitzt die benzenoide, die gelbe dagegen die chinoide Konstitution. Nitro-p-Hydroxytriphenylcarbinol existiert nur in der nahezu farblosen Modifikation. Gomberg und L. C. Johnson[42]) fanden, daß auch o-Methyl-p-hydroxytriphenylcarbinol (aus m-Kresol) und o-Methoxy-p-hydroxytriphenylcarbinol weder durch Essigsäure noch durch Licht in die gelbe Form überführbar sind; wird dagegen das erstgenannte Carbinol in das Bromprodukt verwandelt, so gibt letzteres wiederum beide Modifikationen.

Gomberg und Nishida[43]) fanden, daß o-Hydroxytriphenylcarbinol beim Erhitzen sich zu der chinoiden Modifikation tautomerisiert, um beim Abkühlen die reversible Umwandlung zu erleiden. Für o-Methoxytriphenylmethyl (das zu 26 bis 49 Proz. monomer gelöst ist) zogen sie aus der Anzahl der zur vollständigen Entfärbung der dunkel-

---

[41]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1916, **38**, 1577; s. a. 1913, **35**, 1035.

[42]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, **39**, 1674.

[43]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 190.

orange gefärbten Lösung notwendigen Oxydationsimpulse den Schluß, daß nur etwa $^{1}/_{3}$ der monomeren Form gefärbt, daher chinoid sei, während der Rest $^{2}/_{3}$ in der farblosen benzenoiden Form existieren soll.

Diese Hypothese von der Tautomerisation des Triarylmethyls in die chinoide Form hat von Seiten hervorragender Chemiker (z. B. Baeyer, Werner, Schlenk, Wieland) eine Ablehnung erfahren, chemisch dürfte sie auch bisher keine nennenswerten Stützpunkte aufzuweisen haben. Man könnte vielleicht auch die Forderung aufstellen, daß diese chinoide Form dann isoliert werden muß, ähnlich wie es in zahlreichen Fällen der tautomeren Umlagerungen bereits geschehen ist.

Betrachtet man die Diskrepanzen zwischen Dissoziation und Farbintensität bei der Verdünnung der Lösung, so tritt die größte Abweichung in der Cyklohexanlösung hervor. Die Molekulargrößen sind hier in größeren Konzentrationen zu groß. Für dieses Medium ist aber die Dissoziationskonstante (s. d.) vermutlich durch höhere Polymerisation des Triarylmethyls wesentlich gestört, demnach kann das Verhalten des Triarylmethyls in diesem Lösungsmittel nur mit großer Vorsicht aufgenommen werden.

Der ungesättigte Charakter der Triarylmethyle läßt wohl die Annahme als naheliegend erscheinen, daß in den einzelnen Lösungen auch Solvatbildung stattfindet. Für das Auftreten des elektrolytischen Leitvermögens der gelösten Triarylmethyle haben wir diese Annahme nahezu als zwingend betrachtet. Ganz allgemein kann dann auch in den nichtionisierenden (bzw. schlecht ionisierenden) Medien eine Solvatation vorausgesetzt werden. Wie nun bei der Ionendissoziation mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten die Hydratation (Solvatation) der Ionen um so rascher abnimmt[44]), je stärker die Hydratation des betreffenden Ions bei unendlicher Verdünnung ist, so wird auch

[44]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, VIII.—X. Aufl., S. 440.

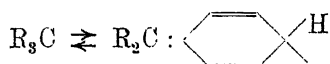
bei der Triarylmethyldissoziation die Solvatation der abdissoziierten freien Radikale mit der Konzentrationszunahme sich in den *einzelnen* Lösungsmitteln, je nach deren Additionsfähigkeit, *verschieden stark* verändern. Und ebenso wie die Ionenhydratation mit steigender Temperatur sich verringert, wird eine Temperaturerhöhung auch die Solvatation der Triarylmethyle um so mehr zurückdrängen, je größer die Solvatation und je schwächer die Bindekraft der Solvatmolekeln ist. Macht man nun die berechtigte Annahme, daß die *verschieden solvatisierten Molekeln auch einen mehr oder weniger verschiedenen Farbton* haben, bzw. daß die Farbe der Lösung sich zusammensetzt aus verschieden gefärbten stärker und schwächer solvatisierten sowie nicht solvatisierten Molekeln des Triarylmethyls, so wird es verständlich erscheinen, daß die Farbintensität der Lösungen, bei gleichbleibender Konzentration, mit der Temperaturzunahme und bei verschiedenen Konzentrationen sich in verwickelter Weise verändern kann. Gleichen Dissoziationsgraden des Triarylmethyls entsprechen verschiedene solvatisierte Molekeln, deren Farbintensität nicht gleich zu sein braucht.

Nach dem Dargelegten scheint es uns, daß die Annahme einer chinoiden Tautomerisation der freien Triarylmethyle keine zwingende Notwendigkeit, eher eine weitere Komplikation der obwaltenden Verhältnisse darstellt, und daß vielleicht mit einem größeren Grad von Wahrscheinlichkeit die Solvatation zur Erklärung herangezogen werden kann. Ebenso könnten gewisse Störungen der Farbintensität durch Verunreinigungen des Lösungsmittels, wie des gelösten Radikals, bzw. durch Zersetzungsprodukte des letzteren hervorgerufen werden. —

In allerletzter Zeit ist dieses Problem in ein neues Stadium getreten.

Zur weiteren Bekräftigung der Ansicht, daß die Farbbildung bei den Triarylmethylen nicht so sehr der Anwesen-

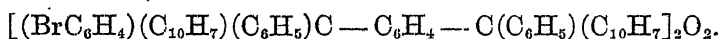
heit eines dreiwertigen C-Atoms, als vielmehr der Chinoidation des freien Radikals

$$R_3C \rightleftarrows R_2C : \langle \overline{} \rangle \langle^{H}$$

zuzuschreiben sei, demnach das chinoide Tautomere die farbige Substanz darstelle, haben M. Gomberg und F. F. Blicke[45]) eine Reihe von neuen interessanten Versuchen mitgeteilt.

Geht man z. B. von p-Bromtriphenylcarbinolchlorid $(BrC_6H_4) \cdot (C_6H_5)_2C \cdot Cl$ aus, so entzieht molekulares Silber nicht allein das Chloratom des Carbinolkohlenstoffs, sondern auch das Bromatom des Benzolkerns, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen ganz verschieden. Ein Überschuß von feinverteiltem Silber entzieht bei der Rotation der Lösung (in Xylol, Äther bzw. Brombenzol) bei Zimmertemperatur binnen 20 Minuten nahezu alles Chlor und nur ganz geringe Mengen des Broms. Das in Lösung befindliche frei gewordene (bromhaltige) Radikal absorbiert die quantitative Menge Sauerstoff, d. h. 1 Mol. O_2 auf 2 Mol. $R_3C - Cl$, bzw.

$$2\,(Br \cdot C_6H_4)R_2C\ldots + O_2 \rightarrow (BrC_6H_4)R_2C - O - O - CR_2(C_6H_4Br).$$

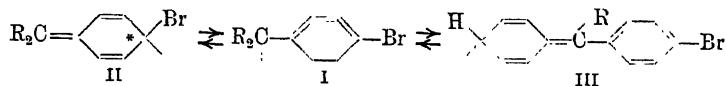
Setzt man — in getrennten Röhrchen — die Einwirkungsdauer des Ag-Pulvers über diese erste Phase der Reaktion hinaus noch weiter fort, so wird auch Brom entzogen bis zur Hälfte der vorhandenen Menge (bzw. auf 2 Cl nur 1 Br), und das in Lösung befindliche Radikal absorbiert jetzt nur $^1/_2$ Mol. Sauerstoff auf 2 Mol. $R_3C - Cl$. Auch das Peroxyd dieses „Radikals zweiter Ordnung" läßt sich isolieren, z. B.

$$[(BrC_6H_4)(C_{10}H_7)(C_6H_5)C - C_6H_4 - C(C_6H_5)(C_{10}H_7]_2O_2.$$

Es scheint demnach das Bromatom im Kern nur in dem Maße beweglich und entziehbar zu werden, als durch Fortnahme des Cl-Atoms das freie „Radikal erster Ordnung" $R_3C\ldots$ bzw. $R_2(BrC_6H_4)C\ldots$ gebildet worden ist.

---

[45]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 1765.

Die Autoren nehmen nun ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der normalen (Benzol-) (I) und chinoiden (II) Struktur an:

$R_2C=\langle\ \rangle<^{Br}$ (II) $\rightleftarrows$ $R_2C-\langle\ \rangle-Br$ (I) $\rightleftarrows$ $^{H}>\langle\ \rangle=\overset{R}{C}-\langle\ \rangle-Br$ (III)

Um den eigenartigen Zusammenhang zwischen der Entziehung der Halogenatome und der Aufnahme des Sauerstoffs zu illustrieren, setzen wir die Versuche mit p-Bromtriphenylcarbinolchlorid hierher:

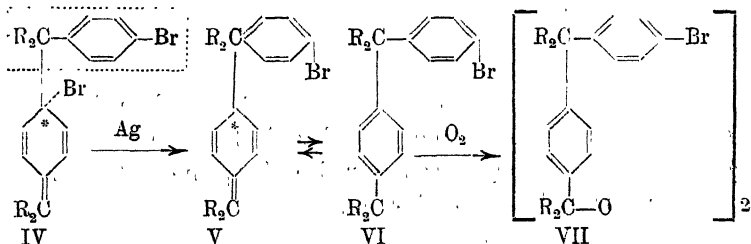
I Rotationsdauer in Stunden h	II Entzogene Halogenatome		III Beob. O_2-Absorption in ccm
	Cl	Br	
1/3	0,97	0.01	33,2
1	0,96	0,01	31,8
4	0,98	0,08	27,8
12	0,96	0,12	24,6
24	0,98	0,27	20,6
48	1,01	0,36	17,2
72	1,00	0,46	15,0
1 Woche	0,98	0,48	16,0
2 Wochen	1,05	0,48	15,4
3 „	1,01	0,51	14,8

Theoretisch sind erforderlich: für das Radikal erster Ordnung 31,2 ccm O_2, für das Radikal zweiter Ordnung 15,6 ccm.

Zur Erklärung dieses Verhaltens machen die Autoren weitere Hilfsannahmen; die drei monomolekularen Formen I, II und III treten untereinander auch zu bimolekularen und im dynamischen Gleichgewichte befindlichen Formen zusammen. Von den 6 möglichen Formen R_6C_2 enthalten nun die Kombinationen I—I, III—III oder I—III keine beweglichen Bromatome, in der Kombination II—II wären beide Bromatome labil und daher durch Ag ersetzbar. Es verbleiben daher nur die Kombinationen I—II bzw. I—III, in denen je eines der beiden Bromatome, zu einem chinoiden Ring umgeformt, labil wird, während das

andere im Benzolring verbleibt. Für die Kombination I + II ließe sich dann folgende Reaktionsstufenfolge annehmen:

$$\text{IV} \xrightarrow{Ag} \text{V} \rightleftarrows \text{VI} \xrightarrow{O_2} [\text{VII}]_2$$

(IV: R_2C—C_6H_4—Br … Br · chinoide C_6H_4=CR_2; V: R_2C—C_6H_4Br · chinoide C_6H_4=CR_2; VI: R_2C—C_6H_4Br · C_6H_4—R_2C· ; VII: [R_2C(C_6H_4Br)—C_6H_4—R_2C—O]$_2$)

Ähnlich wie I und II im tautomeren Gleichgewicht zueinander stehen, sind auch V — VI miteinander im Gleichgewicht zu denken. Form VI wäre dann als ein „freies Radikal zweiter Ordnung" $R_3C—C_6H_4—CR_2$ ... zu bezeichnen, während I ein Radikal erster Ordnung R_3C ... darstellt. Alle Bemühungen, die freien Radikale als solche in kristallinischer Form zu isolieren, schlugen fehl. Auch die zugehörigen Peroxyde, insbesondere diejenigen der „Radikale zweiter Ordnung", ließen sich nur als amorphe gelbliche Körper erhalten.

Silbersulfat Ag_2SO_4 entzieht bei längerer Einwirkung in allen drei Chloriden sowohl das Carbinol-, als auch das Ringhalogen, im letzteren Fall nicht $^1/_2$, sondern 1 Atom aus 1 Mol. des Körpers. Aus dem Dargelegten ziehen die Autoren den Schluß, „daß in den gefärbten Triarylmethylen, ebenso wie in den gefärbten salzartigen Derivaten der Triarylcarbinole Farbe und Chinoidation einander begleitende Phänomene sind".

Zu dieser Beweisführung wären vielleicht noch einige Ergänzungen erwünscht. So scheint uns notwendig, die Molargröße des Peroxyds vom Radikal erster Ordnung mit derjenigen des Radikals zweiter Ordnung zu vergleichen; z. B. im Falle b) ist das eine Peroxyd $C_{46}H_{32}O_2Br_2$, das andere aber $C_{92}H_{64}O_2Br_2$. Zu der Hypothese vom Gleichgewicht zwischen I und II wäre eine Untersuchung der

a) p-Bromtriphenylcarbinol $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2COH$, Schmp. 102—103°.	b) Bromdiphenyl-1-naphthylcarbinol $(BrC_6H_4)(C_6H_5)C_{10}H_7)C \cdot OH$, Schmp. 132–133°.	c) Diphenyl-4-brom-1-naphthylcarbinol $(C_6H_5)_2(BrC_{10}H_6)C \cdot OH$, Schmp. 130°.
Chlorid: Schmp. 112—114°.	Chlorid: Schmp. 182—183°.	Chlorid: Schmp. 160—161°.
Peroxyd: $[(C_6H_4Br)(C_6H_5)_2C \cdot O]_2$, Schmp. 167°.	Peroxyd: $[(C_6H_4Br)(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot C \cdot O]_2$, Schmp. 146°, fällt aus der violetten Lösung des freien Radikals durch Luftzutritt aus.	Peroxyd: $[(C_6H_5)_2(BrC_{10}H_7)C \cdot]_2O_2$, Schmp. 153—154°, fällt aus der braunroten Lösung des Radikals aus;
	Peroxyd: $[(C_6H_4Br)(C_{10}H_7)(C_6H_5)C - C_6H_4 - C(C_6H_5)(C_{10}H_7)]_2O_2$ wird aus der indigblauen Lösung des freien Radikals amorph und gelbbraun erhalten, Zersetzung bei 120°.	das zweite Peroxyd wird aus der violetten Lösung des zweiten Radikals als bräunlich gelbe amorphe Masse erhalten: $[(BrC_{10}H_6)(C_6H_5)_2C - C_{10}H_6 - C(C_6H_5)_2]_2O_2$.

elektrischen Leitfähigkeit nicht überflüssig, die Form II mit dem labilen Bromatom sollte, ähnlich den salzartigen Bromiden, erheblich leiten (stark ionisiert sein), die Form I dagegen, wie die freien Radikale, wenig leiten. Das oben angenommene Gleichgewicht V — VI bzw. die anderen möglichen Kombinationen sollten doch von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig sein, demnach sollte auch die entziehbare Brommenge variieren.

III. Teil.

Freie organische Radikale mit vier- bzw. zwei- (und ein-)wertigem Stickstoff.

Nächst dem dreiwertigen Kohlenstoff ist der Stickstoff dasjenige Element, welches in den letzten Jahren erfolgreich auf seine Radikalbildungstendenz untersucht worden ist. Die organische Chemie kannte nur ein drei- und fünfwer-

tiges Stickstoffatom, als dessen typische Vertreter einesteils NH_3 bzw. seine Alkylderivate $(Alk.)_3N$, andererseits NH_4Cl bzw. $N(Alk.)_4X$ angeführt sein mögen. Im Gegensatz hierzu kommen in der anorganischen Chemie wohldefinierte Verbindungen mit zwei- und vierwertigem Stickstoffatom vor, z. B. Stickstoffoxyd NO, Stickstoffdioxyd NO_2 bzw. sein Bimeres N_2O_4.

Es bedeutete daher auch hier einen wichtigen Fortschritt, als durch H. Wieland zuerst organische Derivate des vierwertigen Stickstoffs synthesiert werden konnten, und noch reizvoller erscheint uns die Entdeckung der organischen Derivate des zweiwertigen Stickstoffs durch H. Wieland (1911) und neuerdings durch Stef. Goldschmidt. Hier liegen Berührungspunkte mit den Triarylmethylen vor; Erfahrungen an diesen über Dissoziationsgleichgewichte, Wirkung gewisser Gruppen, Farbvertiefung usw. konnten mehrfach auf die Radikale mit zweiwertigem Stickstoff übertragen bzw. bei den letzteren bestätigt werden.

Während nun den Triarylmethylen eine recht eingehende Untersuchung auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus gewidmet worden ist, haben bedauerlicherweise die Radikale z. B. mit dem zweiwertigen Stickstoff bisher nur eine ganz unzureichende physikalisch-chemische Untersuchung erfahren. Und doch sind hier in bezug auf die Dissoziationsgleichgewichte, Leitfähigkeiten, Ionen- und Salzbildungstendenz usw. ähnliche oder nicht weniger interessante Verhältnisse zu erwarten, wie bei den Triarylmethylen.

I. Radikale mit vierwertigem Stickstoff $(Ar)_2N:O$.

Als besondere Reaktionen der Derivate des vierwertigen Stickstoffs gelten nach H. Wieland:

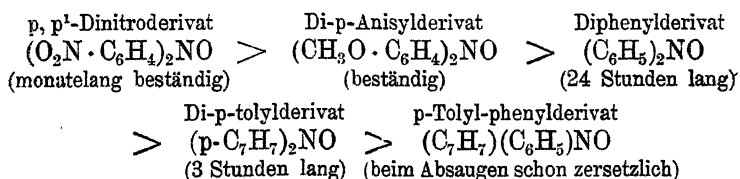
1. Addition mit Stickoxyd $NO^{\bullet}$; so entsteht z. B. mit Diphenyl-stickstoffoxyd die Verbindung $(C_6H_5)_2N(:O)N:O$, die sich umlagert zu p-Nitrodiphenylamin $(NO_2 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)NH$.

2. Reaktion mit Stickstoffdioxyd, indem z. B. mit Diphenyl-stickstoffoxyd die Verbindung Bis-[p-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2NO$ entsteht.
3. Vereinigung mit Triphenylmethyl; hierbei vereinigt sich z. B. Bis-[p-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd glatt 1 Mol mit 1 Mol, während beim Diphenylstickstoffoxyd der Verlauf der Anlagerung anormal ist [1]).
4. Unter der katalytischen Wirkung der (wässerigen) Säuren erleiden die Diarylstickstoffoxyde eine Disproportionierung, Diphenyl-stickstoffoxyd gibt z. B. in ätherischer Lösung beim Schütteln mit wässeriger Salzsäure Diphenylamin und Chinon-aniloxyd.

Den Radikalen des Diaryl-stickstoffoxyds kommt ein charakteristisches Bandenspektrum zu.

Die Stabilität der Diaryl-stickstoffoxyde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Aryls vermindert sich in folgender Stufenfolge:

p, p¹-Dinitroderivat		Di-p-Anisylderivat		Diphenylderivat
$(O_2N \cdot C_6H_4)_2NO$	>	$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2NO$	>	$(C_6H_5)_2NO$
(monatelang beständig)		(beständig)		(24 Stunden lang)

	Di-p-tolylderivat		p-Tolyl-phenylderivat
>	$(p\text{-}C_7H_7)_2NO$	>	$(C_7H_7)(C_6H_5)NO$
	(3 Stunden lang)		(beim Absaugen schon zersetzlich)

Diphenyl-stickstoffoxyd [2]) $(C_6H_5)_2N:O$. Darstellung: Diphenyl-hydroxylamin wird in absolut-ätherischer Lösung und unter Eiskühlung mit gut getrocknetem Silberoxyd geschüttelt, wobei die Lösung sich sofort tiefrot färbt. Nach Entfernung des gebildeten Wassers durch Schütteln mit etwas entwässertem Na_2SO_4 krystallisiert das Oxydationsprodukt beim Versetzen mit Gasolin und Abkühlen im Äther-Kohlensäuregemisch in prächtigen dunkelroten Nadeln aus. Schmp. 62° (unter Zersetz.); im Vakuum

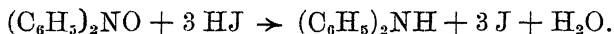
---

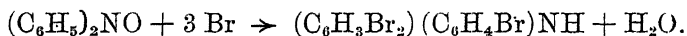
[1]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 214.

[2]) Wieland und M. Offenbacher, Ber. d. chem. Ges. 1914, 47, 2113.

sowie an der Luft bereits nach einem Tage zersetzlich (das Zersetzungsprodukt enthält Diphenylamin).

Reaktionen. Mit Jodwasserstoff (bzw. KJ + HCl) tritt sofort Jodausscheidung unter Diphenylaminbildung ein:

$$(C_6H_5)_2NO + 3\,HJ \rightarrow (C_6H_5)_2NH + 3\,J + H_2O.$$

Mit Brom tritt sofort Entfärbung (Bildung von Tri- bzw. Tetrabrom-diphenylamin) ein:

$$(C_6H_5)_2NO + 3\,Br \rightarrow (C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br)NH + H_2O.$$

Triphenylmethyl und auch Stickoxyd NO entfärben in der Kälte die rote Lösung fast augenblicklich.

Konzentrierte Mineralsäuren reagieren mit explosionsartiger Geschwindigkeit.

Absorptionsspektrum. Die leuchtende Farbe der Lösungen gleicht der des NO_2-Dampfes, nur ist sie tiefer rot, und gleich diesem weisen die Lösungen ein charakteristisches Bandenspektrum auf. Die Farbe erfährt keine Aufhellung auch beim starken Abkühlen der Lösungen (—60°), $(C_6H_5)_2N\cdot O$ existiert daher augenscheinlich nur in monomerer Form.

Molekulargewichtsbestimmungen. Die kryoskopischen Messungen in Benzol bestätigen die Monomerie.

Benzol, kryoskop.:	C = 0,54	0,95	$M_{theor.}$ für $(C_6H_5)_2NO$ = 184.
	$M_{gef.}$ = 183	174	

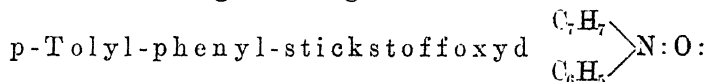
H. Wieland und K. Roth[3]) haben dann eine Reihe neuer Vertreter dieser Klasse und neue Reaktionen derselben mitgeteilt.

Diphenyl-stickstoffoxyd $(C_6H_5)_2N:O$. In ätherischer Lösung aus dem N,N-Diphenyl-hydroxylamin durch Oxydation mit Silberoxyd bei —5° dargestellt. Es schmilzt bei 64° und hält sich in ätherischer Lösung 24 Stunden lang unzersetzt (vgl. auch vorhin).

Di-p-tolyl-stickstoffoxyd $(CH_3C_6H_4)_2N:O$. In ähnlicher Weise darstellbar; es kristallisiert in granat-

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1920, 53, 210.

roten Nadeln, die bei 59 bis 60° schmelzen, im Vakuum wie im Dunkeln ist es höchstens 3 Stdn. haltbar. Sein Absorptionsspektrum weist zwei Banden mit dem Maximum bei 526 und 570 $\mu\mu$ auf.

Bis-[p-dinitro-diphenyl]-stickstoffoxyd $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2N : O$. Es kann sowohl aus Diphenyl-stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd (durch Anlagerung und nachherige Wanderung der NO_2-Gruppe) als auch durch Oxydation des N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamins erhalten werden. Die dunkelroten Kristalle schmelzen bei 109° und sind noch wochenlang beständig.

p-Tolyl-phenyl-stickstoffoxyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_7H_7}{C_6H_5}\Big\rangle N : O$: aus dem entsprechenden Hydroxylamin in ätherischer Lösung bei —5° durch Oxydation mit Silberoxyd erhältlich; granatrote Lösung, gibt breite rote Kristallnadeln, die sich schon während des Absaugens zersetzen [4]).

Di-p-anisyl-stickstoffoxyd $(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2N : O$, $M_{theor.} = 244 \cdot 1$. Es entsteht

1. Aus dem chinoiden Perchlorat des Di-p-anisylhydroxylamin-N-oxyds in Aceton- oder Chloroformlösung beim Schütteln mit K_2CO_3 oder KOH [5]), oder
2. aus Diphenylstickstoffoxyd in absol. Äther + gesätt. benzolischer Lösung von Tetra-p-anisyl-hydrazin durch Umlagerung des Additionsproduktes und Spaltung [6]).
   Die dunkelroten Kristalle schmelzen bei 161° (Zers.). Durch Reduktion gibt es Di-p-anisylamin. In Eisessiglösung macht es aus KJ-Lösungen die theoretische Menge Jod frei [7]).

---

[4]) Wieland und Fr. Kögl, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1798.
[5]) K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, Ber. d. chem. Ges. 1919, 1482.
[6]) Wieland und Fr. Kögl, l. c.
[7]) Wieland und Kögl.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform (kryoskop. Konstante = 144) ergab $M_{gef.} = 249{,}8$ (Theor. 244·1) [8]).

Das Frémysche Salz, nitroso-disulfosaures Natrium, enthält in seinen violetten Lösungen nach Hantzsch und Semple [9]) ein Molekül mit vierwertigem Stickstoff $(NaO_3S)_2N:O$. Durch Phenylhydrazin wird es unter Entfärbung zum Hydroxylamin-disulfonat reduziert; dieser Verlauf der Reaktion ist charakteristisch für die Radikale des vierwertigen Stickstoffs [10]). Da dieselbe Reaktion nach Wieland und W. Scherer (1920) auch beim Porphyrexyd festgestellt werden konnte, so ist dieser von Piloty und Graf Schwerin [11]) entdeckte Körper wohl das erste organische Derivat des vierwertigen Stickstoffs [12]).

II. Freie Ammoniumradikale $(R)_4N$ (P-, As-, S- und J-Oniumradikale).

Zu den Radikalen des vierwertigen Stickstoffs gehören auch die freien Reste des Ammoniums NH_4, bzw. $N(R)_4$ und analoge Derivate. Schon oben (S. 168) haben wir der teils vergeblichen, teils geglückten Versuche gedacht, durch Elektrolyse der Salze diese Radikale zu isolieren. Außerdem ist aber auch versucht worden, sie auf chemischem Wege, ähnlich den freien Triarylmethylen, zu gewinnen.

Unabhängig voneinander hatten unlängst B. Emmert [1]), sowie E. Weitz und A. Nelken [2]) die Ansicht von der Existenz freier Radikale des vierwertigen Stick-

[8]) K. H. Meyer und Gottlieb-Billroth.

[9]) Ber. d. chem. Ges. 1895, 28, 2744.

[10]) H. Wieland und Fr. Kögl, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1800.

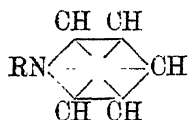
[11]) Ber. d. chem. Ges. 1901, 34, 2354.

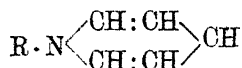
[12]) Über ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff von dem Typus $(C_6H_5)_2N.N\langle^{C_6H_2(NO_2)_3}_{O}$ haben St. Goldschmidt und K. Renn (Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 633) kurze Angaben gemacht.

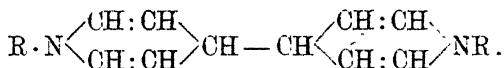
[1]) B. Emmert, Ber. d. chem. Ges. 1920, 53, 370.

[2]) Lieb. Ann. Chem. 1921, 425, 187.

stoffs ausgesprochen, die in Beziehung zu den Kationen der Ammoniumbasen standen. Es waren das die von A. W. Hofmann (1881) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyl-pyridiniumhalogenide, bzw. N-Benzylpyridiniumchlorid erhaltenen als N, N'-Dialkyl-, bzw. Dibenzyl-[tetrahydro-γ, γ'-dipyridyle] zu bezeichnenden Körper [3]. Emmert nahm primär die Bildung des Radikals

$$\mathrm{RN}\left\langle \begin{matrix} \mathrm{CH} & \mathrm{CH} \\ & \\ \mathrm{CH} & \mathrm{CH} \end{matrix} \right\rangle \mathrm{CH}$$

an, welches durch Valenzverschiebung in das Radikal

$$\mathrm{R \cdot N}\left\langle \begin{matrix} \mathrm{CH:CH} \\ \mathrm{CH:CH} \end{matrix} \right\rangle \mathrm{CH}$$

übergeht und bei seiner Zusammenlagerung das N, N'-Dialkyl-[N, γ, N', γ'-tetrahydro-γ, γ'-dipyridyl] liefert:

$$\mathrm{R \cdot N}\left\langle \begin{matrix} \mathrm{CH:CH} \\ \mathrm{CH:CH} \end{matrix} \right\rangle \mathrm{CH - CH}\left\langle \begin{matrix} \mathrm{CH:CH} \\ \mathrm{CH:CH} \end{matrix} \right\rangle \mathrm{NR}.$$

Schon A. W. Hofmann hatte beobachtet, daß während der Einwirkung von Na-Amalgam die wässerige Lösung sich blau färbt. Emmert fand, daß beim Lösen von Dimethyl- oder Diäthyl-[tetra-hydro-γ, γ'-dipyridyl] in Alkohol die Lösung zunächst gelbbraun, beim Stehen oder Erwärmen aber tiefblau wird; beim Schütteln der blauen Lösung mit Luft verschwindet die blaue Farbe, um beim ruhigen Stehen wiederzukehren: erneutes Schütteln mit Luft bringt sie wieder zum Verschwinden, und Stehen regeneriert sie. Es tritt also hier dasselbe Phänomen auf, das dem Triphenylmethyl, bzw. dem langsam sich dissoziierenden Hexaphenyläthan eigen ist (Schmidlin [4]),

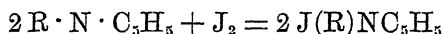
---

[3]) Die gleichen Verbindungen konnte Emmert (Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 1997) durch Elektrolyse von Alkylpyridiniumsalzen erhalten, während Cone (Journ. Amer. Chem. Soc. 1912, **34**, 1695; 1914, **36**, 2101) sie bei Einwirkung von molekularem Silber auf die entsprechenden Jodide (durch Sauerstoffabsorption) wahrscheinlich machte.

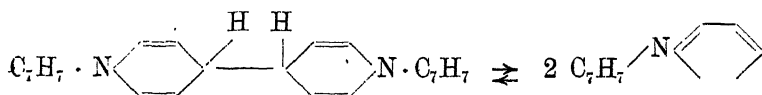
[4]) Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2471.

bei welchem wegen der Peroxydbildung des freien Radikals zu neuer Nachbildung des letzteren und neuer Färbung Anlaß gegeben ist.

Nach Emmert[5]) spricht dieses Verhalten dafür, daß in der Lösung ein Teil der Substanz in Radikale gespalten ist und die durch Jodaddition erfolgende Bildung der Alkylpyridiniumjodide nach der Gleichung

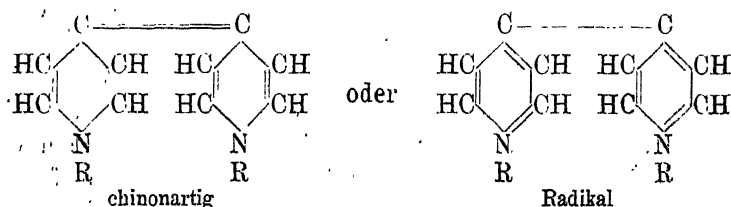
$$2\,R \cdot N \cdot C_5H_5 + J_2 = 2\,J(R)NC_5H_5$$

erfolgt.

Ihrerseits betrachten Weitz und R. Ludwig[6]) das farblose Produkt als ein Bimeres, das braunrote, mit tiefblauer Farbe in Alkohol lösliche Produkt dagegen als das monomere freie Ammoniumradikal N-Benzyl-pyridinium:

$$C_7H_7 \cdot N\langle C_5H_4 \rangle CH - CH \langle C_5H_4 \rangle N \cdot C_7H_7 \rightleftarrows 2\; C_7H_7 \cdot N\langle C_5H_5 \rangle$$

Br. Emmert und Otto Werb[7]) kommen nun auf Grund ihrer jüngsten Reaktionsstudien zu der Ansicht, daß in der Lösung ein Stoff sich befinden müsse, der als Zwischenprodukt, das den Reaktionen der Dehydrierung und Jodanlagerung leicht folgt, nur die beiden Formeln haben kann:

C=C (HC CH / HC CH / N / R)₂ — chinonartig

oder

C— —C (HC CH / HC CH / N / R)₂ — Radikal

Weitere Untersuchungen von Emmert und O. Varenkamp[8]), Emmert und Stawitz[9]), Emmert

[5]) S. a. Emmert und Parr, Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 3168.

[6]) E. Weitz und R. Ludwig, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 395; 1922, 599.

[7]) Emmert und Werb, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1352.

[8]) Emmert und Varenkamp, Ebenda 1922, 55, 2322.

[9]) Emmert und Stawitz, Ebenda 1923, 56, 83.

und V a r e n k a m p[10]) konnten dann zeigen, daß die blauen Lösungen und die Luftempfindlichkeit der Stoffe dieser Klasse auf ein C h i n h y d r o n zurückzuführen sind. Die Annahme freier Radikale kommt hiernach in Fortfall. Im Gegensatz hierzu nehmen W e i t z und K ö n i g[11]) an, sowohl durch Elektrolyse an der Kathode, als auch durch Reduktion mit verschiedenen Metallen das blaue Radikal N, N'-Dibenzyl-γ, γ'-dipyridinium abgeschieden zu haben. Auch W. K ö n i g[12]) weist darauf hin, daß die N, N'-Diphenyldipyridyliumsalze ganz besonders schön das „Triphenylmethyl-Phänomen" zeigen, wenn man sie in Eisessig-Lösung mit Zinkstaub erwärmt.

Bei der Klärung der Frage nach der Konstitution der das „Triphenylmethyl - Phänomen" zeigenden Reduktionsprodukte von Alkylpyridinium - Halogeniden hat E m m e r t[13]) neben den rein chemischen Versuchen auch das kolorimetrische Verdünnungsgesetz einen nicht unwesentlichen Dienst geleistet. J. P i c c a r d[14]) und J. H. D a r d e l konnten nämlich zeigen, daß für das Reduktionsprodukt des Benzylpyridinium-Chlorids in Alkohol bei Luftabschluß, trotz der eigenartigen Farbenänderungen durch Luftzutritt, k e i n dem Triphenylmethyl-Gleichgewicht ähnliches Phänomen vorliegt, Abkühlen auf —20° (und tiefer) bewirkte ebensowenig eine Schwächung der Farbe (infolge der bei den Triarylmethylen eintretenden Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Doppelmolekeln), wie Verdünnung mit Alkohol eine Verstärkung (infolge weiterer Dissoziation in das freie Radikal).

Inzwischen haben aber unsere Kenntnisse über die Stabilität und die Reaktionen der freien A m m o n i u m -, P h o s p h o n i u m -, A r s o n i u m - und S u l f o n i u m - Radikale eine wichtige Bereicherung erfahren.

---

[10]) E m m e r t und V a r e n k a m p, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 491.
[11]) W e i t z und Th. K ö n i g, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2874; 1924, **57**, 153.
[12]) W. K ö n i g, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 754.
[13]) S. noch E m m e r t und V. D ö l l e i n, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 2068.
[14]) J. P i c c a r d und J. H. D a r d e l, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 2253.

Zu den früheren Versuchen (s. o. S. 175) über das freie Tetraäthylammonium $N(C_2H_5)_4$ (teils durch Elektrolyse des Salzes $N(C_2H_5)_4J$, teils durch Reduktion von $N(C_2H_5)_4Cl$ mittels metallischen Kaliums in flüssigem Ammoniak erhalten) haben H. H. Schlubach und G. v. Zwehl[15]) neue Versuche gefügt, welche den Vergleich dieses Radikals mit den Alkalimetallen zum Ziel hatten. Es ergab sich, daß das aus $N(C_2H_5)_4J$ durch Elektrolyse in flüssigem Ammoniak bei —75° erhaltene Tetraäthylammonium, bzw. dessen blaue Lösung, in weitgehender Übereinstimmung sich ebenso verhält, wie nach W. Schlenk (1913) die Alkalimetalle gegenüber den Verbindungen mit CO-Gruppen, Kohlenstoffdoppelbindungen u. ä. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt dies:

Typ	Verbindung	mit $N(C_2H_5)_4$	mit Alkalimetallen	Zustand
>CO	Benzophenon	blau	blau	Lösung
	Phenyl-biphenylylketon	gelb	mono: gelb-tiefgrün di: tiefblau	Lösung
	Dimethylpyron	gelb, fest ziegelrot	ziegelrot	fest
	β-Benzpinakolin	ziegelrot	violett-tiefrot	Lösung
O O | | —C·C—	Benzil	1. gelb, 2. grün	violett	fest
	Phenanthrenchinon	1. gelbbraun, 2. fuchsinrot	dunkelbraun	fest
>C : C<	Anthracen	gelbgrün, braune Flocken	blauviolett	Lösung
	Stilben	rötlich-braun	braunviolett	fest
	Tetraphenyläthylen	rotviolett, fest	dunkelrot	Lösung
>C : N—	Benzal-anilin	hellgelb, weinrot	hellgelb	Lösung
—N : N—	Azobenzol	dunkelrotbraun	dunkelviolett	fest
—C ⋮ C—	Tolan	1. grünschwarz, 2. fleischfarben	—	fest
—C ⋮ N	Tolunitril	dunkelbraun	—	fest

Bei den Alkalimetallen hat die Natur des Metalls (K, Na, Li, Ca, Mg) keinen Einfluß auf die Färbung der Addi-

[15]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1889.

tionsprodukte (W. Schlenk), diesen einfachen Metallen schließt sich also das zusammengesetzte Metall (Pseudometall) $N(C_2H_5)_4$ vollwertig an. Das Tetraäthylammonium als ein aus lauter nichtmetallischen Elementen aufgebautes Radikal, fungiert demnach wie ein typisches Metall. Wenn nach Ch. A. Kraus das wesentliche Charakteristikum des metallischen Zustandes in der Fähigkeit besteht, ein oder mehrere Elektronen leicht abzugeben, so ist auch das freie Tetraäthylammonium als ein Metall anzusprechen.

Alsdann haben H. H. Schlubach und H. Miedel[16]) ihre Untersuchungen auf die verschiedenartigen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Sulfonium- und Jodonium-Basen, ganz allgemein auf die Onium-Radikale ausgedehnt, indem sie deren Bildung und Existenzmöglichkeit (bei der Elektrolyse der Jodide in NH_3 bei —75°) durch die auftretende Blaufärbung, sowie durch die noch empfindlichere Reaktion mit Dimethylpyron charakterisierten. Die nachstehende Zusammenstellung gibt die Resultate wieder:

Elektrolysiertes Salz	Blaufärbung	Reaktion mit Dimethylpyron	Reaktion mit anderen Reagentien
Tetramethyl-ammoniumjodid	+		
Tetraäthyl-ammoniumjodid	+	s. vorhin	
Tetrapropyl-ammoniumjodid	+		
Tetraisoamyl-ammoniumjodid	+	Gelbfärbung	Phenanthrenchinon: Gelbfärb.
Triäthylisoamyl-ammon.-jodid	+	Gelbfärbung	
Triäthyl-cetyl-ammon.-jodid	— (?)[17])	schwache Gelbfärbung	
Diäthylpiperidiniumjodid	+	Gelbfärbung	
Bispiperidiniumbromid	+	Gelbfärbung	
Benzyl-triäthyl-ammon.-jodid	+	Gelbfärbung	

[16]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1892.

[17]) Da das Jodid sehr schwer löslich ist, wäre vielleicht der Versuch mit einem löslicheren Salz zu wiederholen.

Elektrolysiertes Salz	Blaufärbung	Reaktion mit Dimethylpyron	Reaktion mit anderen Reagentien
Dibenzyl-diäthyl-ammon.-jodid	—	schwache Gelbfärbung	
Tribenzyl-äthyl-ammon.-jodid	—	schwache Gelbfärbung	
Triphenylmethyl-triäthyl-ammoniumjodid	—	grünstich. gelbe Schlieren	
Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid	—	sehr schwache Gelbfärbung	
Triäthyl-ammoniumchlorid	—	sehr schwache Gelbfärbung	
Diäthyl-ammoniumchlorid	—	—	
Monomethyl-ammon.-chlorid	—	—	
N-Äthylpyridiniumjodid	—	sehr schwache Gelbfärbung[18])	
Tetra-äthyl-phosphonium-jodid	—	Gelbfärb., brauner Niederschlag	mit Tetraphenyläthylen: rosa Schlieren
Tetraäthyl-arsoniumjodid	—	Gelbfärbung	
Triäthyl-sulfoniumjodid	—	Gelbfärb., roter Niederschlag	Azobenzol: braune Schlieren, Tetraphenyl-äthylen: Rosafärbung
Diphenyl-jodoniumjodid	— (?)[19])	—	
Thallochlorid	(graues Metall)	—	

Es zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in der Bildungstendenz der freien Radikale zwischen den Tetraalkyl- einerseits, und den Tri-, Di- und Monoalkyl-Ammoniumbasen andererseits. Dieser Unterschied ist schon lange vorher von P. Walden (1901) in der elektrolytischen Dissoziationstendenz dieser Basen in Form ihrer Halogensalze in den Lösungsmitteln mit geringerer Dielektrizitäts-Konstante

[18]) Die Gelbfärbung verschwindet bald, es tritt also eine rasche Umlagerung des Radikals ein (s. a. Emmert, Weitz).

[19]) Nach längerer Stromwirkung tritt allerdings eine schwache Blaufärbung auf.

(SO_2, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ u. ä.) beobachtet worden. Ionenbildungstendenz und Radikalexistenz hängen daher eng zusammen. Hervorzuheben ist, daß auch die Phosphonium-, Arsonium- und Sulfonium-Radikale analoge freie Radikale, wie die Ammoniumsalze, zu bilden vermögen (vgl. die positiven Befunde mit Dimethylpyron).

III. Freie Radikale mit zweiwertigem Stickstoff.

A. Diarylstickstoffe $(Ar)_2N$ ... von H. Wieland (1911). H. Wieland (1911) entdeckte in den Tetraarylhydrazinen (Tetraphenylhydrazin und dessen Homologen) eine Körper-Klasse, die gleich dem Hexaphenyläthan $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ in Lösung in die Halbmolekeln dissoziiert, z. B.

$$(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2N.$$

Tetraphenylhydrazin, farblos Diphenylstickstoff, gefärbt

Die Dissoziationstendenz und damit auch die Dissoziationstemperatur ist aber hier wesentlich anders als beim Hexaphenyläthan, indem das erste Auftreten von Diphenylstickstoff in Lösungen erst bei 90—100° nachzuweisen ist. Es gibt jedoch eine Möglichkeit, die Verbindung in der Dissoziationslösung abzufangen und dadurch eine sichere Gewähr für die Existenz des freien Radikals zu erhalten. Dazu dient a) Stickoxyd NO, das beim Einleiten in die Toluollösung von Tetraphenylhydrazin bei 90° nach kurzer Zeit quantitativ Diphenylnitrosamin liefert, b) Triphenylmethyl, das unter denselben Verhältnissen sich glatt mit Diphenylstickstoff zu Triphenylmethyldiphenylamin $(C_6H_5)_3C{-}N(C_6H_5)_2$ vereinigt. In siedendem Xylol (bei 130°) dissoziieren beide Kombinationsprodukte rückwärts in die ursprünglichen Komponenten. —

Die Diarylstickstoffe sind nach Wieland durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

1. im Gegensatz zu den Triarylmethylen sind sie nicht luft- (bzw. sauerstoff-) empfindlich;

2. sie addieren leicht Stickoxyd NO und geben beständige Nitrosoverbindungen, z. B. Dianisyl-stickstoff: $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2N + NO \rightleftarrows (CH_3O \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO$, Dianisylnitrosamin;

3. sie vereinigen sich mit Triphenyl-methyl zu beständigen Verbindungen vom Typus $(Ar)_2N \cdot C(C_6H_5)_3$; die Rückwärtsdissoziation in die freien Radikale erfolgt nur schwierig (s. o.);

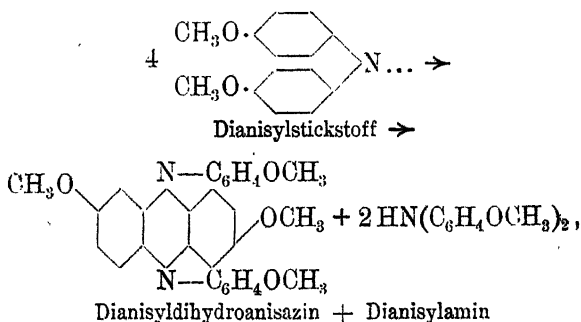
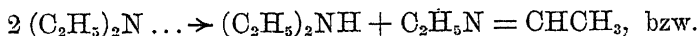
4. ihre Lösungen sind recht unbeständig, indem ein Teil reduziert, der andere hydriert wird. Diese Autoreduktion erscheint als eine weitverbreitete Reaktion, die der von Wieland (l. c.)[1]) aufgestellten Regel entspricht, und zwar in der Weise, daß eine Disproportionierung unter Abgabe von Wasserstoff stattfindet, z. B.

$$2\,(C_2H_5)_2N \ldots \rightarrow (C_2H_5)_2NH + C_2H_5N = CHCH_3,\ \text{bzw.}$$

$$4\ (CH_3O \cdot C_6H_4)_2N \ldots \rightarrow$$

Dianisylstickstoff →

$$CH_3O \cdot C_6H_3(N{-}C_6H_4OCH_3)_2C_6H_3 \cdot OCH_3 + 2\,HN(C_6H_4OCH_3)_2,$$

Dianisyldihydroanisazin + Dianisylamin

Diese Veränderung wird durch das Licht sehr stark katalytisch beschleunigt;

5. das typische Bandenspektrum des Triphenylmethyls und Diarylstickstoffoxyds fehlt dem Diaryl-stickstoff;

6. die Dissoziation der (aromatischen ditertiären) Hydrazine in die Diarylstickstoffe wird bei negativer Substitution am Benzolkern herabgesetzt, bei positiver dagegen gesteigert.

[1]) H. Wieland, Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 200; 1912, **392**, 156; Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 2550; 1912, **45**, 2600.

In dem farblosen p-Tetraanisyl-hydrazin ergab sich ein Typus, der in Benzollösungen bereits bei Zimmertemperatur die Dissoziation erleidet, indem die Lösung hellgrün gefärbt ist, beim kurzen Erwärmen aber tiefsaftgrün wird, um bei genügender Abkühlung wieder aufzuhellen.

Die Darstellung der Tetrarylhydrazine geht von den entsprechenden Aminen aus, die in Acetonlösung durch fein gepulvertes Kaliumpermanganat bei $t \leqq 10^{\circ}$ oxydiert werden.

Tetraphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$.

Anlagerung von Stickoxyd:

$$(C_6H_5)_2N + NO \rightarrow (C_6H_5)_2N-NO,$$

Diphenylnitrosamin, orangegelb.

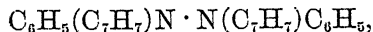
Mit Triphenylmethyl: $(C_6H_5)_2N \cdot C(C_6H_5)_3$, schmilzt bei 172° zu einer roten Flüssigkeit.

Tetra-biphenylhydrazin

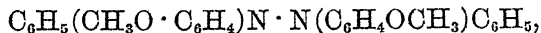
$$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2N-N(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2,$$

Schmelzpunkt 165°.

s-p-Ditolyldiphenylhydrazin

$$C_6H_5(C_7H_7)N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5,$$

Schmelzpunkt 123°.

p-Dianisyl-diphenyl hydrazin

$$C_6H_5(CH_3O \cdot C_6H_4)N \cdot N(C_6H_4OCH_3)C_6H_5,$$

Schmelzpunkt 130° (Bräunung).

p-Nitrotetraphenylhydrazin, orangerot, Schmelzpunkt 145°.

s-p-Dinitrotetraphenylhydrazin, rote Kristalle, Schmelzpunkt 168—169°.

o-Tetratolylhydrazin, farblos, Schmelzpunkt 112° (unscharf).

Die Farbe der in Lösung abdissoziierten Diarylstickstoff-Radikale ist abhängig von dem Aryl: Diphenylstickstoff, die Radikale von s-p-Ditolyl- und p-Dianisyldiphenylhydrazin, sämtlich grün, Tetrabiphenylhydrazin gelb (schlägt aber rasch nach braun hin).

Tetraanisyl-hydrazin.[2])

$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2N \cdot N \cdot (C_6H_4OCH_3)_2 \rightleftarrows 2\ (CH_3O \cdot C_6H_4)_2N.$
Aus p-Dianisylamin $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2NH$ in absolut-ätherischer Lösung durch Schütteln mit Bleidioxyd. Aus der benzolischen Lösung durch Zusatz von Gasolin wird es zur Kristallisation gebracht. Dies nahezu farblose Hydrazin schmilzt bei 90,5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit; es ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton mit gelbgrüner, in Nitrobenzol mit roter Farbe, während die ätherischen Lösungen farblos sind; ebenso löst es sich (schwer) in den Alkoholen zu farblosen Lösungen.

Tetraanisyl-hydrazin gehorcht in benzolischer Lösung nicht dem Beerschen Gesetz. Das freie grüngefärbte Radikal $(H_3CO \cdot C_6H_4)_2N$ zeigt nämlich in zwei Lösungen, welche die gleichen Substanzmengen enthalten, bei verschiedenem Verdünnungsgrade entgegen dem Gesetz von Beer verschieden starke Absorption, wenn das durchfallende Licht in beiden Fällen durch den gleichen Querschnitt geht; die verdünntere Lösung, welche eine größere Anzahl dissoziierter farbiger Molekeln enthält, erscheint dabei dunkler. Eine 0,05proz. Benzollösung war z. B. 3,2mal so stark dissoziiert als eine 0,3prozentige Lösung, bzw. 3,9mal so stark als eine Lösung von 0,6 Proz.[3]).

Substitution des Hydrazins durch negative Gruppen (Biphenyl, Nitrophenyl) erhöht die Bindefestigkeit am Stickstoff, infolgedessen dissoziiert Tetrabiphenyl- bzw. Mononitro- und p-Dinitrotetraphenylhydrazin außerordentlich schwach.

Einführung positiver Gruppen steigert die Dissoziationstendenz, infolgedessen ist p-Tetratolylhydrazin, bzw. Dianisyl-Diphenylhydrazin und p-Tetraanisylhydrazin zu einem höheren Betrage in die freien Diarylstickstoffe gespalten, als Tetraphenylhydrazin; o-Substituenten bewirken eine stärkere Lockerung am Stickstoff als durch p-Substitution.

---

[2]) H. Wieland und H. Lecher, Ber. d. chem. Ges. 1912, **45**, 2600.
[3]) Wieland und C. Müller, Lieb. Ann. Chem. 1913, **401**, 233.

Die symmetrischen Dialkyl-diphenylhydrazine (Dimethyl- und Diäthyl-diphenylhydrazin), z. B. $\frac{CH_3}{C_6H_5}\!>\!N-N\!<\!\frac{CH_3}{C_6H_5}$ besitzen allerdings ein ausgeprägtes Dissoziationsvermögen, aber der Grad der Dissoziation steht merkwürdigerweise hinter dem der Tetraarylhydrazine zurück[4]). Die in kochender Xylollösung abdissoziierten Radikale (Methyl- und Äthylphenylstickstoff) können durch Stickoxyd als Nitrosamine festgehalten werden[5]). Daß auch bei der Destillation dieser Hydrazine partiell die freien Radikale entstehen, läßt sich aus den Produkten der Disproportionierung (z. B. Äthyl- und Äthylidenanilin aus Äthylphenylstickstoff) schließen.

Außerdem läßt sich durch die Abfangmethode mittels NO die Bildung der freien Radikale des zweiwertigen Stickstoffs auch bei der Dissoziation der Tetrazene nachweisen. Im Prinzip verläuft hier der Zerfall beim Erhitzen unter Herausspaltung des Azostickstoffs unter Bildung des zugehörigen Hydrazins, das dann weiter in die Radikale dissoziiert, z. B.

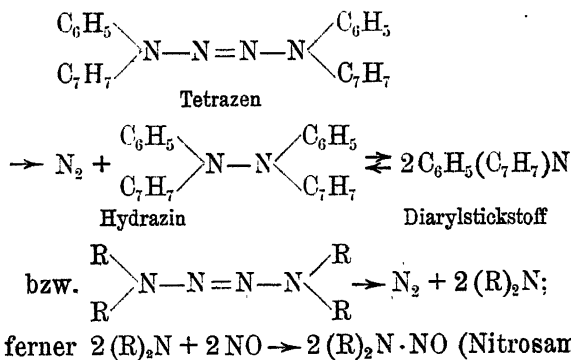
$$\frac{C_6H_5}{C_7H_7}\!>\!N-N=N-N\!<\!\frac{C_6H_5}{C_7H_7}$$

Tetrazen

$$\rightarrow N_2 + \frac{C_6H_5}{C_7H_7}\!>\!N-N\!<\!\frac{C_6H_5}{C_7H_7} \rightleftarrows 2\,C_6H_5(C_7H_7)N$$

Hydrazin — Diarylstickstoff

$$\text{bzw.}\quad \frac{R}{R}\!>\!N-N=N-N\!<\!\frac{R}{R} \rightarrow N_2 + 2\,(R)_2N;$$

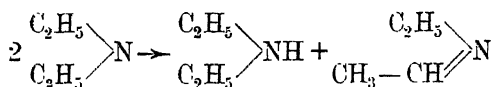
$$\text{ferner}\quad 2\,(R)_2N + 2\,NO \rightarrow 2\,(R)_2N\cdot NO \ \text{(Nitrosamin).}$$

Die gebildeten Radikale konnten dann ebenfalls als Nitrosamine (durch Stickoxyd) herausgefangen oder auf

---

[4]) Wieland, Lieb. Ann. Chem. 1912, **392**, 130, 148.

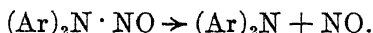
[5]) Lieb. Ann. Chem. 1912, **392**, 133, 150.

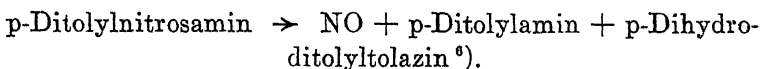
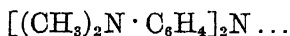
Grund der Disproportionierungsprodukte erkannt werden, z. B.

$$2\,\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N \rightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix}C_2H_5\\CH_3-CH\end{matrix}\!\!>\!N$$

Wieland und Fressel[5]) konnten dieserart folgende Beträge der Radikaldissoziation nachweisen:

Diäthyl-diphenyltetrazen, 15 Proz. (als Äthylphenylnitrosamin $C_2H_5(C_6H_5)N \cdot NO$ isoliert),
Dibenzyl-diphenyltetrazen, 20 Proz. (als Nitrosamin isoliert), und ebenso
Dimethyl-diphenyltetrazen, 25 Proz. als Methylphenylnitrosamin $CH_3(C_6H_5)N \cdot NO$.

Umgekehrt läßt sich z. B. aus den Diarylnitrosaminen $(Ar)_2N \cdot NO$ durch deren Spaltung beim Kochen in Xylol die Bildung der Diarylstickstoffe ermöglichen:

$$(Ar)_2N \cdot NO \rightarrow (Ar)_2N + NO.$$

Infolge der bei höherer Temperatur erfolgenden Veränderung der letzteren treten als Endprodukte der Reaktion die durch Disproportionierung entstandenen Verbindungen (aromatisches Amin und Azin) auf, z. B.

p-Ditolylnitrosamin → NO + p-Ditolylamin + p-Dihydroditolyltolazin [6]).

B. Freies Radikal vom Typus $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N \ldots$

(H. Wieland). Im Gegensatz zu der vorigen Radikaldissoziation, die teils nur bei höherer Temperatur eintritt, ist es möglich, aus ditertiären Hydrazinen schon bei Zimmertemperatur Radikaldissoziationen bis zu 20 Proz. zu erreichen. H. Wieland[7]) hat seine Studien über die Dissoziationsprodukte der Tetraaryl-hydrazine auch auf die durch basische Gruppen substituierten Tetraaryl-hydr-

[6]) H. Wieland und H. Lecher, Lieb. Ann. Chem. 1912, **391**, 157.
[7]) Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 1078.

azine ausgedehnt, indem er *Tetra-[p-dimethyl-amino]-tetraphenyl-hydrazin*

$$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2N—N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$$

in reinem Zustande synthetisierte. Das farblose schön kristallisierende Hydrazin schmilzt bei 74—76° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. In Benzol, Äther, Aceton, Pyridin ist es gut löslich, und die Lösung ist im ersten Augenblick rein und intensiv gelb (in Nitrobenzol ist die Lösung rot); die gelbgefärbten Lösungen nehmen mit oder ohne Ausschluß der Luft beim Stehen schon nach einer Stunde eine rote Farbe an, und im Sonnenlicht findet diese Rotfärbung fast sofort statt, beim Erwärmen der Lösungen nach kurzer Zeit. (Die rote Substanz ist Trimethyl-indamin). Auch das feste Hydrazin ist, sogar vor Licht geschützt und im Vakuum aufbewahrt, nicht lange haltbar. Stickoxyd NO addiert sich augenblicklich und gibt Tetramethyldiamino-diphenyl-nitrosamin; in Säuren, sogar schon verdünnten, löst sich das neue Hydrazin *farblos* auf und gibt normale farblose Salze, dadurch unterscheidet es sich von anderen Tetraaryl-hydrazinen, die an sich keine basische Natur besitzen und mit verdünnten Säuren keine Salze geben. Wasserfreie Säuren geben aber intensiv gefärbte Additionsprodukte, denen sicher eine chinoide Struktur zukommt, wie z. B. dem violettroten Chlorhydrat des Tetratolylhydrazins

$$(CH_3\cdot C_6H_4)_2N\cdot \overset{Cl}{\underset{C_7H_7}{N}}:\langle\!=\!=\rangle\langle^{CH_3}_{H}\,.$$

Aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Nitrobenzol ist ersichtlich, daß in den gelben Lösungen ein *Dissoziationsgleichgewicht* zwischen dem Hydrazin (farblos) und dem gelbgefärbten freien Radikal des zweiwertigen Stickstoffs, des *Bi-[dimethyl-amino]-diphenyl-stickstoffs*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2N$, vorliegt:

$$\underset{\text{farblos, bimer}}{[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2N—N[(C_6H_4N(CH_3)_2]_2} \rightleftarrows \underset{\text{gelb, monomer}}{2\,[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2N}$$

In Benzol ist der Dissoziationsgrad 100 α = 10 Proz., in Nitrobenzol dagegen 100 α = 21 Proz.

Molekulargewichtsbestimmungen. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Hydrazins wurden die unabhängigen Einzelbestimmungen möglichst rasch ausgeführt (da in der Lösung eine zeitlich schnell verlaufende Disproportionierung des Hydrazins, bzw. des Diarylstickstoffs in Tetramethylbase und Perazin erfolgt, wobei die osmotisch wirksame Molzahl sich verringert, können die erhaltenen Molargewichte eher zu groß, bzw. die Dissoziationsgrade eher zu klein sein).

Für das (bimere) Hydrazin $C_{32}H_{40}N_6$ ist M = 508,
für das monomere Radikal $C_{16}H_{20}N_3$ ist M = 254.

I. Benzol als kryoskopisches Lösungsmittel, k = 50.

Benzolmenge in g:	15,4	15,6	15,1	16,8
Substanzmenge in g:	0,1293	0,1327	0,1128	0,1139
gefund. M:	477	459	450	452, i. M. angenommen 460.

II. Nitrobenzol, kryoskop. k = 70.

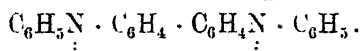
$C_6H_5NO_2$ in g . .	23,8	22,6
Substanz in g . .	0,1202	0,1568
$M_{gef.}$ . .	416	422.

Kolorimetrisch wurde durch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes die Dissoziation des Hydrazins in das farbige Semimere nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Dissoziation ist relativ gering und kann zeitlich kolorimetrisch verfolgt werden, wenn man von zwei gleichkonzentrierten Lösungen die eine sofort stark verdünnt und 1—2 Min. stehen läßt, während die andere (unverdünnte) erst am Ende dieser Zeit ebenso stark verdünnt wird, beim Vergleich beider Lösungen erscheint die letztere anfangs heller, um jedoch nach kurzer Zeit den gleichen Farbton, wie die erste Lösung, anzunehmen.

Temperaturerhöhung steigert die Dissoziation des gelösten Hydrazins in den Diarylstickstoff, ebenso äußert die Natur des Solvens ihren Einfluß, und zwar nimmt dieser Effekt etwa von Ligroin < Äther < Benzol < Nitrobenzol zu. Eine Lösung des Hydrazins in Ligroin ist in

der Hitze tiefgelb gefärbt, wird aber beim Abkühlen wieder nahezu farblos, während die Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur intensiv gelb ist.

C. Freie zweiwertige Radikale mit zweiwertigem Stickstoff vom Typus

$$C_6H_5\dot{N} \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4\dot{N} \cdot C_6H_5.$$

Nach Willstätter und Kalb[8]) geben Benzidine bei der Oxydation mit Silberoxyd oder Bleidioxyd die Diimine, so z. B. das symmetrische N, N'-Dimethylbenzidin durch Wegoxydieren der zwei Wasserstoffatome das orangerot gefärbte Diimin:

$$CH_3NH \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NHCH_3$$
$$\rightarrow CH_3N : C_6H_4 : C_6H_4 : N \cdot CH_3.$$

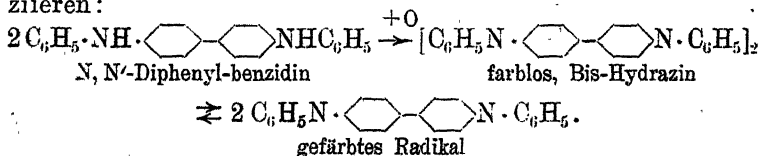
Nun beobachteten aber Wieland und Albert (1916), daß das symmetrische N, N'-Diphenyl-benzidin sich hierbei anders verhält, indem kein farbiges Dehydrierungsprodukt entsteht, letzteres wohl von der Zusammensetzung, nicht aber von der Molekulargröße und den Eigenschaften eines Diimins ist. Diese Reaktion ergab sich als charakteristisch für symmetrisch diarylierte Benzidine (z. B. Di-p-tolyl-, Di-p-chlorphenyl- und Di-p-anisyl-benzidin), indem hier primär ein Radikal mit zweiwertigem Stickstoff entsteht, das sich alsbald zum Hydrazin polymerisiert. Die farblosen einheitlichen, bisher nur amorph erhaltenen Reaktionsprodukte stellen eine neue Klasse ditertiärer aromatischer Hydrazine dar, die in der Lösung, ähnlich wie die Muttersubstanz Tetraphenyl-hydrazin, in die farbigen Semimeren dissoziieren:

$$2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 - C_6H_4 NHC_6H_5 \xrightarrow{+O} [C_6H_5N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 N \cdot C_6H_5]_2$$

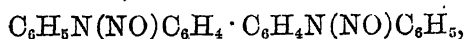
N, N'-Diphenyl-benzidin — farblos, Bis-Hydrazin

$$\rightleftarrows 2\,C_6H_5N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 N \cdot C_6H_5.$$

gefärbtes Radikal

---

[8]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 3761; 1905, **38**, 1238.

Die farblosen Bis-Hydrazine werden durch Zinkstaub und Eisessig wieder zu den Benzidinen reduziert. Stickoxyd als Reagens auf die Stickstoffradikale wird leicht aufgenommen und bildet die Bis-nitrosamine der ursprünglichen Benzidinbasen,

$$C_6H_5N(NO)C_6H_4 \cdot C_6H_4N(NO)C_6H_5,$$

bei höherer Temperatur (Erhitzen in Xylollösung) werden die beiden NO-Gruppen als Stickoxyd abgespalten.

H. Wieland und A. Wecker[9]) haben die folgenden Bis-Hydrazine untersucht, indem sie die Benzidine entweder in Acetonlösung mit gepulvertem staubfeinem Permanganat oder in trocknem Pyridin mit Silberoxyd oxydierten.

1. Bis-diphenyl-dibiphenylenhydrazin $C_{48}H_{36}N_4$, farblos, amorph; die Dissoziation des Bishydrazins tritt erst bei der Temperatur des siedenden Xylols durch eine intensive tief braunrote Färbung hervor, beim sofortigen Abkühlen in Eis geht sie bedeutend zurück. (Beim längeren Kochen der Lösung werden die gebildeten Radikale zerstört, indem N, N'-Diphenyl-benzidin gebildet wird.)

Das durch Anlagerung von NO entstandene Bis-nitrosamin schmolz bei 152° und bildete beim Erhitzen in Xylollösung unter NO-Ausscheidung das Radikal zurück.

2. Bis-di-p-tolyl-dibiphenylenhydrazin $C_{52}H_{44}N_4$, farblos, amorph, Schmp. 205° (unscharf). Die Dissoziation tritt schon im siedenden Toluol ein, und zwar unter intensiv rotbrauner Färbung, welche beim sehr raschen Abkühlen wieder zurückgeht.

Bis-nitrosamin, Schmp. 188 bis 191° (Zers.).

3. Bis-di-p-anisyl-dibiphenylenhydrazin, amorph, Schmp. 200° (unscharf). Die Dissoziation tritt unter Grünfärbung schon in der erwärmten Benzollösung auf.

Bis-nitrosamin, gelbe Nadeln, Schmp. 160° (Zers.), gibt beim Kochen in Toluol das freie Radikal.

---

[9]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1804.

4. *Bis-p-chlorphenyl-dibiphenylenhydrazin*, $C_{48}H_{32}Cl_4N_4$, amorph, Schmp. 230° (unscharf). Die Dissoziation in die freien Radikale tritt in siedendem Toluol auf, indem die Lösung braunrot sich färbt; wie bei den anderen Radikalen geht die Färbung durch Erkalten der Lösung wieder zurück.

Bis-nitrosamin, hellgelbe Nädelchen, Schmp. 193° (Zers.).

5. *Bis-Hydrazin aus Chino-benzidin*, $C_{36}H_{36}N_4$, farblos, amorph, Schmp. 172° (unscharf, rote Flüssigkeit bildend). Die Radikalspaltung tritt hier erst in siedendem Benzoesäureester auf (Braunfärbung).

In der Klasse der ditertiären *aromatischen Hydrazine* (der farblosen Bis-Hydrazine) steigt also die thermolytische Dissoziationsfähigkeit in die zweiwertigen Radikale, mit zweiwertigem $\dot{N}$, in der Reihenfolge

Chlorphenyl < Phenyl < Tolyl < Anisyl[10]).

Wir wollen hervorheben, daß dieses dieselbe Reihenfolge ist, wie sie auch auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen für die Dissoziationstendenz in die Radikale mit *dreiwertigem* Kohlenstoff ermittelt worden ist.

Molekulargewichtsbestimmungen. Die osmotischen Messungen der Molekulargewichte und Dissoziationsgrade dieser Klasse von freien Radikalen sind nur ungenügend durchgeführt worden.

Bromoform, kryoskopisch; gelöst Bis-Hydrazin 1, $M_{theor.} = 668$, in 57,3 gr $CHBr_3$ waren 0,1115 g Substanz gelöst, $M_{gef.} = 643$, also *monomer*.

Benzol, kryoskopisch. Bis-Hydrazin 2, $C_{52}H_{44}N_4$, $M_{theor.} = 724$, gab $M_{gef.} = 2736$, also das *Vierfache*.

In *Bromoform*: Bis-Hydrazin 5, $C_{63}H_{36}N_4 = 524$, $M_{gef.} = 1097$, also *bimolekular*.

Keines dieser Bis-Hydrazine zeigt daher in den gewählten Lösungsmitteln eine Radikalspaltung. (Vermutlich

[10]) H. Wieland und A. Wecker, Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1805.

würden kryoskopische Messungen in Naphthalinlösungen günstigere Resultate ergeben):

D. Freie Radikale mit zweiwertigem Stickstoff vom Typus $(Ar)_2N \cdot \dot{N}Ar$.

Triaryl-hydrazyle von St. Goldschmidt. In Analogie mit der Diphenylamin-Oxydation, die zu dem dissoziationsfähigen Tetraphenyl-hydrazin

$$(C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$$

führt, hat St. Goldschmidt[11]) durch Oxydation des Triphenyl-hydrazins $(C_6H_5)_2N - NHC_6H_5$ das Hexaphenyl-tetrazan entdeckt, welches zu dem freien Radikal Triphenylhydrazyl $(C_6H_5)_2N - \dot{N} \cdot C_6H_5$ dissoziiert.

$$2(C_6H_5)_2N \cdot NHC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{farblos, Tetrazan}}{(C_6H_5)_2N \cdot \overset{C_6H_5}{N} \ldots \overset{C_6H_5}{N} \cdot N(C_6H_5)_2}$$

Hydrazin

$$\rightleftarrows 2(C_6H_5)_2N \cdot \dot{N}{\diagup}C_6H_5$$

blaugefärbt, Hydrazyl.

Darstellung. Triphenylhydrazin in Methyläther oxydiert man bei —60° mit Bleioxyd; beim Eindampfen der tiefblauen Lösung scheidet sich das Hexaphenyl-tetrazan in Form grünlich-weißer Kristallkrusten ab. Bei —80° kann man die nahezu weißen Kristalle mehrere Tage aufbewahren, beim Erwärmen nimmt die grünliche Färbung zu, beim Abkühlen auf —80° geht sie wieder zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur werden sie nach kurzer Zeit mattbraun. Die unzersetzten Kristalle lösen sich in den (gekühlten indifferenten) Lösungsmitteln mit der intensiv blauen Farbe des Triphenyl-hydrazyls, bei Zimmertemperatur geht die Blaufärbung in etwa ¼ Stunde über grün in rotbraun über (Bildung von Diphenylamin und Chinon-anil-diphenylhydrazon). Zu den charakteristischen Reaktionen für die freien

---

[11]) Ber. d. chem. Ges. 1920, **53**, 44.

Radikale mit zweiwertigem Stickstoff gehört die Anlagerung von NO und die Vereinigung mit Triphenylmethyl. Beide Reaktionen treffen auch für das Triphenylhydrazyl zu. Beim Einleiten von Stickoxyd in die ätherische Lösung des Hydrazyls bei —80° wird die blaue Lösung hellgelbgrün. Das gebildete kristallisierte N-Nitrosotriphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N \cdot N\langle{}^{C_6H_5}_{(NO)}$ ist gelb und schmilzt bei 115°.

Durch Mineral- und Essigsäure werden die ätherischen Lösungen des Triphenylhydrazyls sofort entfärbt und zersetzt, die Farbe kehrt aber wieder (Farbe des meri-chinoiden Salzes des Phenyl-dipheno-chinon-diimids).

Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die Radikaldissoziation. Bei —80° ist in Ätherlösung die Dissoziation gering, Verdünnung mit Chloroform bringt aber eine starke Zunahme der blauen Farbe hervor (Zunahme der Dissoziation in Chloroformlösung).

Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Im Zusammenhang mit der durch Verdünnung gesteigerten Radikaldissoziation tritt gleichzeitig eine Vertiefung des Farbtones ein. Bei —70° zeigten in zwei Gläsern gleiche Mengen einer ätherischen Lösung des Triphenyl-hydrazyls die gleiche Farbintensität; verdünnte man jetzt die eine Lösung mit gleichtemperiertem Äther, so vertiefte sich der Farbton.

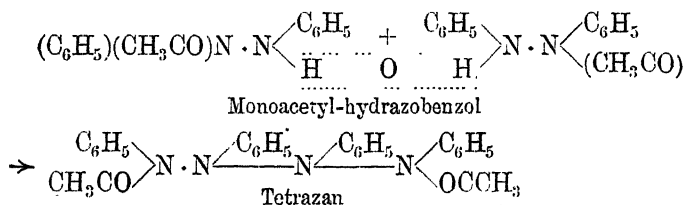
Molekulargewichtsbestimmungen an dem Hexaphenyl-tetrazan, bzw. Triphenyl-hydrazyl sind wegen der außerordentlichen Unbeständigkeit des Radikals nur bei tiefen Temperaturen möglich, bisher jedoch noch nicht ausgeführt.

In weiterer Folge hat nun St. Goldschmidt beständigere Tetrazane kennen gelehrt und damit die Existenzberechtigung des Triphenyl-hydrazyls gefestigt. Es lag nahe, die Erfahrungen am Triphenylmethyl und an seinen Homologen sich zunutze zu machen und — ähnlich wie es Schlenk mit dem Tri-biphenyl-methyl glänzend dar-

getan — durch geeignete Substituenten eine ganze Reihe von Tetrazanen mit Eigenschaften, die einer Abstufung unterliegen, zu synthetisieren. St. Goldschmidt und K. Euler[12]) haben nun das Hydrazobenzol als Ausgangsmaterial gewählt, in diesem das eine der beweglichen Wasserstoffatome durch Acylgruppen ersetzt und das andere mittels Bleisuperoxyds in Benzollösung wegoxydiert: es resultierten Tetra-phenyl-α, α'-diacyl-tetrazane, z. B.

$$(C_6H_5)(CH_3CO)N \cdot N\langle{}^{C_6H_5}_{H} + O + {}^{C_6H_5}_{H}\rangle N \cdot N\langle{}^{C_6H_5}_{(CH_3CO)}$$

Monoacetyl-hydrazobenzol

$$\rightarrow {}^{C_6H_5}_{CH_3CO}\rangle N \cdot N\langle{}^{C_6H_5} — N\langle{}^{C_6H_5} — N\langle{}^{C_6H_5}_{OCCH_3}$$

Tetrazan

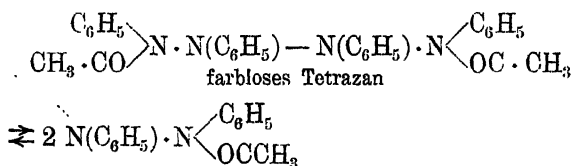
Das völlig reine Tetrazan löst sich in kaltem Chloroform mit gerade noch erkennbarer schwach braunvioletter Farbe, in Toluol aber, beim schnellen Erwärmen zum Sieden, wird die Lösung grün (infolge zunehmender Dissoziation in die freien Radikale), um beim Abkühlen sich bis auf gelb zu entfärben. Das Beersche Gesetz ist für die Lösungen ungültig. An weiteren Merkmalen für die Radikaldissoziation kommen noch hinzu: die Einwirkung von Stickoxyd (Bildung der Nitrosoverbindung des Hydrazobenzols) und die Addition mit Triphenylmethyl.

Auf Grund dieser Tatsachen unterliegt das Tetrazan dem folgenden Dissoziationsgewicht:

$$ {}^{C_6H_5}_{CH_3 \cdot CO}\rangle N \cdot N(C_6H_5) — N(C_6H_5) \cdot N\langle{}^{C_6H_5}_{OC \cdot CH_3}$$

farbloses Tetrazan

$$\rightleftarrows 2\, N(C_6H_5) \cdot N\langle{}^{C_6H_5}_{OCCH_3}$$

grüngefärbtes Diphenyl-α-acetyl-hydrazyl

In gleicher Weise wurden Monobenzoyl-hydrazobenzol, Monoacetyl-p-hydrazotoluol und Benzoyl-p-hydrazotoluol in

---

[12]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 616.

die entsprechenden Tetrazane umgewandelt und auf ihre Radikal-Dissoziation untersucht.

1. $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$-Tetraphenyl-$\alpha, \alpha'$-diacetyl-tetrazan, schwach gelbliche Kristalle, Schmelzpunkt 126° (Braunfärbung und Zersetzung). Über die Färbung der Lösungen s. o.

Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol, kryoskop.,

p	1,05	2,4	Theoret. Mol.-Gew. für das bimere Produkt
$M_{gef.}$	422	423	$C_{28}H_{26}O_2N_4 = 450$.

2. α, α'-Dibenzoyl-$\alpha, \alpha', \beta, \beta'$-tetraphenyl-tetrazan[13]) $\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!N \cdot N \cdot C_6H_5\right]_2$, $M = C_{38}H_{30}O_2N_4 = 574$. Schmelzpunkt 114° (unter Bräunung und Zers.); in Benzol, Toluol und Chloroform mit schwach hellgrüner Farbe löslich; diese Lösungen zeigen die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Beim Erhitzen der Chloroformlösung färbt sie sich viel tiefer grün, wird beim Abkühlen wieder gelb. (Andauerndes Erhitzen, besonders in Toluol oder Xylol, führt völlige Zersetzung herbei.)

Mol.-Gewichtsbestimmung in Benzol, kryoskop.,
$p = 1{,}6$—$2{,}2$. $M_{gef.} = 482, 454, 449$ bis 413 (nach 14 Stunden).

3. α, α'-Diacetyl-$\alpha, \alpha', \beta, \beta'$-tetra-p-tolyl-tetrazan $\left[\begin{matrix} C_7H_7 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NC_7H_7\right]_2$, $M = 506$. Farblose Kristalle, Schmelzpunkt 109° (Bräunung und Zersetzung). Die Lösung in Chloroform ist im ersten Augenblick farblos, um dann noch eben sichtbar schnell schwach bräunlich violett zu werden; sie gehorcht nicht dem Beerschen Gesetz, wird beim Erwärmen violett, um beim Abkühlen wieder abzublassen.

Mol.-Gewichtsbestimmung in Benzol, kryoskop.,
$p = 1{,}3$ und $2{,}3$, $M_{gef.} = 458, 503$.

---

[13]) Nur die bei 138° schmelzende Modifikation des N-Benzoyl-hydrazobenzols gibt bei der Oxydation mit PbO_2 das obige Tetrazan, während die bei 126° schmelzende Modifikation dabei Azobenzol liefert.

4. α, α'-Dibenzoyl-α, α', β, β'-tetra-p-tolyl-tetrazan $\left[\begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\rangle N \cdot N \left\langle\begin{matrix}C_7H_7\end{matrix}\right]_2$, $M = C_{42}H_{38}O_2N_4$. Schmelzpunkt 115° (Bräunung und Zersetzung). Die Lösungen in Chloroform sind hellgrün, zersetzen sich aber sehr schnell; die benzolischen (schwächer dissoziierten) Lösungen sind stabiler und erweisen die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Beim Erwärmen nimmt der grüne Farbton zu, beim Abkühlen geht er zurück. Hinsichtlich der Radikaldissoziationstendenz ordnen sich die Tetrazane in die folgende Reihe: Tetraphenyl-α, α'-diacetyl- < Tetraphenyl-α, α'-dibenzoyl- < Tetra-p-tolyl-α, α'-diacetyl- < Tetra-p-tolyl-α, α'-dibenzoyl-tetrazan < α, α'-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazyl (monomer, s. nachher).

Ein stabileres und zugleich in Lösung monomolekulares N-Radikal fanden St. Goldschmidt und K. Renn[14]) in dem

5. α, α'-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazyl $(C_6H_5)_2N \cdot N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ [Ring mit NO_2 in ortho-, ortho- und para-Stellung].

Dasselbe wurde aus dem entsprechenden Hydrazin in Benzol- oder Chloroformlösung durch Schütteln mit Bleidioxyd erhalten, indem die Lösung tiefviolett wurde.

Eigenschaften. Das Hydrazyl bildet schwarzviolette, metallisch schimmernde Kristalle, die dem Kaliumpermanganat täuschend ähnlich aussehen. Es löst sich in allen Lösungsmitteln mit derselben violetten Farbe wie $KMnO_4$ in Wasser. Lösungen in Toluol können ohne sichtbare Zersetzung 7—8 Min. lang zum Sieden erhitzt werden, in siedendem Xylol tritt aber schon nach 5 Min. merkliche Zersetzung ein, bei weiterem Kochen geht die Farbe von violett in gelbrot über (partielle Bildung des ursprünglichen Hydrazins), und in siedendem Benzoesäure-ester er-

[14]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 628.

folgt diese Zersetzung schon in 1—2 Min. Gegen Sauerstoff ist das Hydrazyl unempfindlich.

und die Lösung ist in der Kälte relativ beständig. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünliche Lösung (ähnlich wie das entsprechende Hydrazin). Ätherische Salzsäure entfärbt die violette Lösung des Radikals sofort.

Photochemisches. Die violetten Lösungen des Radikals in (peroxyd-freiem) Äther wurden in der Oktobersonne nach drei Tagen erst schmutzigrot, dann rotgelb; aus dieser Lösung wurde beim Abdestillieren reines α, α'-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazin (Schmelzpunkt 172°) gewonnen.

Mit Stickoxyd reagiert das Hydrazyl in Chloroformlösung nicht mehr, und die Farbe der Lösung bleibt ungeändert. Dagegen wirkt unter Gelbfärbung der Lösung Stickstoffdioxyd auf das Radikal ein, indem ein Oxyhydrazin entsteht. Halogen (bzw. Brom) wirkt in chloroformischer Lösung mit 1 Mol auf 1 Mol des Hydrazyls ein (Bildung von Brom-diphenylamin und Tetra-amino-benzol). Mit Hydrochinon tritt ein scharfer Farbenumschlag ein (Titrationsmöglichkeit), indem das Hydrazyl sich zum Hydrazin reduziert und dabei das Hydrochinon in Chinon umwandelt. Auch mit Triphenylmethyl setzt sich dieses Hydrazyl um.

Molekulargewichts-Bestimmungen. Die tiefe Färbung der Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur weist auf einen großen Betrag an freiem Radikal hin; die Molargewichtsbestimmung erweist tatsächlich eine vollständige Spaltung des Tetrazans in die freien Radikale.

Nitrobenzol, als kryoskop. Lösungsmittel.

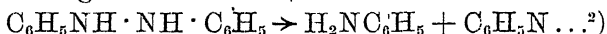
p:	0,59	1,39		
$M_{gef.}$:	333	336 bzw. 304 (1 Tag),	286 (3 Tage),	256 (4. Tag)
Dissoziationsgrad α =	0,18	0,30	0,38	0,54

Für das monomere Radikal $C_{18}H_{12}O_6N_5$ ist $M_{theor.}$ = 394. Es liegt hier daher eine totale (bzw. Über-) Dissozia-

tion vor. Ähnlich wie im Gebiete des dreiwertigen Kohlenstoffs bei den Triarylmethylen das Schlenksche Tribiphenyl-methyl das freie (monomere) Radikal darstellt, haben wir in dem Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl das freie (monomere) Radikal in der Klasse der Radikale mit zweiwertigem Stickstoff vor uns.

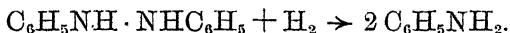
IV. Radikale mit einwertigem Stickstoff.

Durch kinetische Versuche über die Selbstzersetzung von Hydrazobenzol glaubten Stieglitz und Curme[1]) die vorübergehende Bildung eines freien Radikals mit einwertigem Stickstoff annehmen zu müssen:

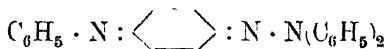
$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow H_2NC_6H_5 + C_6H_5N\ldots$$ [2])

H. Wieland[3]) konnte durch das Studium der Zersetzungsprodukte von nicht symmetrisch substituierten Hydrazobenzolen zeigen, daß diese Annahme irrtümlich ist, und St. Goldschmidt mit B. Wurzschmitt[4]) konnten den von Wieland angenommenen Reaktionsverlauf bestätigen:

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N \cdot NC_6H_5 + H_2,$$

und alsdann

$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 + H_2 \rightarrow 2\,C_6H_5NH_2.$$

Dagegen erhielten H. Wieland und A. Reverdy[5]) bei der Spaltung von Triphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N \cdot NHC_6H_5$ dieses Radikal $C_6H_5N\ldots$ als Zwischenprodukt, das durch momentane Polymerisation in Azobenzol übergeht. Als ein weiteres Produkt dieser spontanen Zersetzung des Triphenylhydrazins tritt Chinonanil-di-phenylhydrazin

$$C_6H_5 \cdot N : \langle__\rangle : N \cdot N(C_6H_5)_2$$

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1913, **46**, 911.

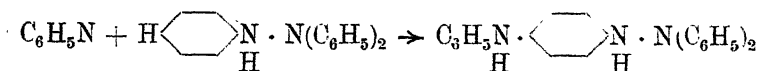
[2]) Über die primäre Bildung des Radikals $C_6H_5N\ldots$ bei der Oxydation des Anilins vgl. a. St. Goldschmidt (Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 31 ff.), ebenso bei der Autolyse des Triphenylhydrazins, l. c., 1922, 50.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 1098.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 3216.

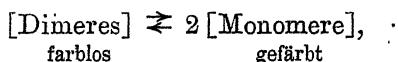
[5]) Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 1113.

auf, dessen Bildung zwanglos durch die Addition des Radikals Phenylstickstoff mit intaktem Triphenylhydrazin sich erklärt:

$$C_6H_5N + H\left\langle\quad\right\rangle \underset{H}{N} \cdot N(C_6H_5)_2 \rightarrow C_3H_5\underset{H}{N} \cdot \left\langle\quad\right\rangle \underset{H}{N} \cdot N(C_6H_5)_2$$

Diese Leukoverbindung spaltet beide labil sitzenden Wasserstoffatome ab, indem sie mit ihnen vorhandenes Triphenylhydrazin in Anilin und Diphenylamin zerlegt, — alle diese Körper sind im Reaktionsprodukt nachgewiesen worden.

V. Anhang. Derivate des dreiwertigen Stickstoffs.

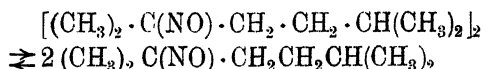
Den freien Radikalen des vier- bzw. des zweiwertigen Stickstoffs schließen wir die Nitrosoverbindungen und Pseudonitrole an. Nach der üblichen Formulierung liegen hier Derivate des dreiwertigen Stickstoffs vor. Andererseits zeigen sie aber in den Dissoziationserscheinungen und Farbänderungen beim Lösen, bzw. Erwärmen, eine auffallende Analogie mit den eben genannten freien Radikalen. Hier wie dort gilt die Zustandsgleichung

$$\underset{\text{farblos}}{[\text{Dimeres}]} \rightleftarrows 2\,\underset{\text{gefärbt}}{[\text{Monomere}]},$$

indem Erhöhung der Temperatur, Schmelzen oder Lösen das Gleichgewicht von links nach rechts verschiebt, aber Abkühlen das Gleichgewicht rückläufig zur bimeren Form führt. Einführung großer aromatischer Gruppen bewirkt auch hier eine Steigerung der Dissoziationstendenz, indem bereits die f e s t e n Verbindungen gefärbt und monomolekular erhalten werden.

Wir führen diese eigenartigen Körper hier kurz an, indem wir meinen, daß eine eingehendere chemische und physikalisch-chemische Untersuchung derselben gerade im Zusammenhange mit den neugewonnenen Kenntnissen über die freien ungesättigten Radikale nicht überflüssig sein dürfte.

a) Nitrosoverbindungen.

Die Tatsache, daß aliphatische Nitrosokörper im festen Zustande farblos, im freien flüssigen (od. gelösten) Zustande aber intensiv blau gefärbt, also in zwei Modifikationen erhältlich sind, führt O. Piloty[1]) in Analogie mit den Erscheinungen bei der Dissoziation von farblosem $N_2O_4 \rightarrow 2\,NO_2$ auch hier auf eine Dissoziation zurück. In Benzollösung, kalt bereitet, fand er[2]) für Nitrosooctan folgende Molargrößen (kalt gelöst—bimer, kurz erwärmt—monomer):

$$[(CH_3)_2 \cdot C(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$$
$$\rightleftarrows 2\,(CH_3)_2\,C(NO) \cdot CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

anfangs farblos, Mol.-Gew. gefunden = 248, fällt langsam unter Blaufärbung zum stabilen $M_{gef.}$ = 143 (theor. 143).

Monochlornitrosoäthan: O. Piloty und Steinbock[3]):

$[CH_3CHCl \cdot (NO)]_2$	Schmelzen oder $\rightleftarrows$ Lösen und Erwärmen	$2\,CH_3CHCl \cdot NO$
Farbe: farblose Blättchen		blau
Theoret. Mol.-Gew.: 187	. . . .	93,5
In HCN-Lösung, kalt bereitet, t = —15°: farblos Gefund. Mol.-Gew. = 197	. . . .	mit der Hand erwärmt, blau geworden, wieder kryosk.: 94,9
In Eisessig, kryosk., t = 16°:	. . . .	93,2

Nitrosoaryle: $(ArNO)_2$, farblos $\rightleftarrows$ $2\,Ar \cdot NO$ (gefärbt).

Weitere Untersuchungen lieferten E. Bamberger und A. Rising[4]); insbesondere erwiesen sich interessant Nitrosomesitylen $[(CH_3)_3C_6H_2(NO)]_2$ und Nitrosoxylol (1, 2, 6), welche das Phänomen der Umkehrbarkeit sehr deutlich zeigten. Beide lösen sich in der Kälte mit äußerst schwacher mattblaugrüner Farbe, beim Erwärmen vertieft sich dieselbe, beim Abkühlen verblaßt sie wieder bis

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1898, **31**, 220.
[2]) Ebenda 1898, **31**, 456.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 3114, 3116.
[4]) Ber. d. chem. Ges. 1902, **34**, 3877.

fast zur Farblosigkeit. Der Einfluß der Stellung der Methylgruppen, sowie der Lösungsmittel auf die Depolymerisationstendenz ist aus folgenden Mol.-Gewichtsdaten ersichtlich.

Nitrosoverbindung	Theoret. Mol.-Gew. monomer	Gefundenes Molek.-Gewicht			
		Lösungsmittel			
		Benzol kryoskop.		Aceton ebulliosk.	
		Konzentr.	$M_{gef.}$	Konzentr.	$M_{gef.}$
Nitrosoparaxylol $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NO$	135	1,11—2,50	129,5—133,3	—	—
1-Nitroso-2,4-xylol	135	0,834—1,594	124,4—123,0	—	—
1-Nitroso-2,6-xylol	135	1,23—2,56	232—246	1,74—4,70	187—194
Nitrosomesitylen	149	1,62—3,17	232—240	6,15	180

Die feste oder gelöste farblose Form ist bimolekular, die gelöste blaugrüne — monomolekular. In fester Form gefärbt (hell blaugrün), daher bereits in starrem Zustande monomolekular ist 3, 4-Dimethylnitrosobenzol.

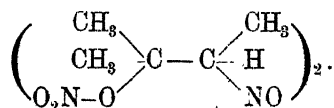
Trimethyläthylennitrosit[5]):

$$(C_5H_{10}N_2O_3)_2 \underset{\text{beim Stehen}}{\overset{\text{beim (Lösen od.) Schmelzen}}{\rightleftarrows}} 2\,C_5H_{10}N_2O_3$$

weiße Kristalle — blaue Flüssigkeit

Theoret. Mol.-Gew. = 292	. . . .	M = 146
Kalt in Benzol gelöst Kryoskop. Mol.-Gew. = 272	. . . .	nach kurzem Erwärmen (der schwach hellblauen Lösung) gab die intensiv blaue Lösung kryoskop. M_1 = 147
In Äthylenbromid, sofort M_1 = 205	. . . .	nach dem Stehen od. kurzen Erwärmen M_1 = 163

Trimethyläthylennitrosat[6])

$$\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O_2N{-}O \end{matrix}\!\!>C-C\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ NO \end{matrix}\right)_2.$$

[5]) Jul. Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2323.

[6]) Jul. Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 1902, **35**, 2336.

beim Aufbewahren mit oder ohne Solvens

$2\ C_5H_{10}N_2O_4$	$\rightleftarrows$	$(C_5H_{10}N_2O_4)_2$
grünblaue Flüssigkeit	in Lösungen	weiße Kristalle
(grünblaue Lösungen)	beim Erwärmen	(farblose Lösungen)

Theoret. Mol.-Gew. M = 162	M = 324
In Benzol, kryosk. $M_{gef.}$ = 152—173 .	kryosk. M_1 = 302, 331 (kalt gelöst); gelinde erwärmt und abgekühlt: M_1 = 256.
In Nitrobenzol $M_{gef.}$	kryosk. M_1 = 322,7
In Aceton ebulliosk. $M_{gef.}$	ebulliosk. M_1 = 177, 179
In Naphthalin (Schmp. 79°) $M_{gef.}$.	kryosk. M_1 = 172

Die Umwandlung der farblosen bimolekularen Lösung beginnt schon bei ca. 30°, um bei 60° ihr Maximum zu erreichen; hierbei scheint Aceton als Solvens am meisten katalysierend zu wirken. In der Lösung sind die Erscheinungen umkehrbar: die farblose Lösung wird beim Erwärmen (ca. 60°) intensiv blaugrün, beim Abkühlen rückwärts auf 15° geht die Färbung fast vollständig zurück, usw.

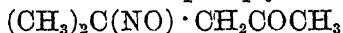
Nitrosobutan[7])

Schmelzen (oder Lösen)

$[(CH_3)_3C \cdot NO]_2$	$\rightleftarrows$	$2\,(CH_3)_3C \cdot NO$
farblose Prismen	Erstarren (oder zeitlich beim	tiefblau
(farblose Lösung)	Stehenlassen der Lösung)	(auch tiefblaue Lösung)
Theoret. Molekul.-Gew. M = 174		M = 87

In Benzol:		$M_{gef.}$	
	1 Minute (farblose Lösung)	= 166,3	
Stehenlassen bei konstanter niedr. Temper.	22 Minuten	= 140,7	Bestrahlen mit Sonnenlicht hemmt die Depolymerisation (die Lösung wird nicht blau).
	49 „	= 122,8	
	105,5 „	= 105,5	
	160 „	= 99,4	
	205 „	= 94,3	
	226 „ (tiefblau!)	= 95,2	

Tertiäres Nitrosopentan $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NO$ und tertiär. Nitrosoisopropyl-Aceton

$$(CH_3)_2C(NO) \cdot CH_2COCH_3$$

verhalten sich ähnlich[8]).

[7]) E. Bamberger und R. Seligmann, Ber. d. chem. Ges. 1903, **36**, 685, 689.

[8]) Bamberger und Seligmann, a. a. O. 694 ff.

Schon H. Wieland[2]) hatte bei der Spaltung des Triphenylmethylperoxyds in siedendem Xylol das Radikal $(C_6H_5)_3C \cdot O \ldots$ als Zwischenprodukt angenommen. Pummerer[3]) hat versucht, solche freie O-Radikale bei den Dehydrophenolen nachzuweisen[4]).

St. Goldschmidt (a. a. O.) wählte bei seinen Versuchen einen Körper, bei dem für die bimolekulare Form die Chinoläther-Formel, für die monomolekulare eine Tautomerie mit dreiwertigem Kohlenstoff auszuschließen war. Geeignete Objekte schienen Hydrochinone zu sein, in denen eines der beweglichen Wasserstoffatome durch verschiedene Gruppen R ersetzt worden ist; es war dann die Frage zu beantworten, ob die Oxydationsprodukte Peroxyde sind, die eine Neigung zur Dissoziation in Radikale zeigen?

Guajacol, in ätherischer Lösung mit einem großen Überschuß von Bleisuperoxyd bei niederer Temperatur einige Minuten oxydiert, bildet eine sehr zersetzliche grüne bis blaugrüne Lösung, die gegen Sauerstoff völlig unempfindlich ist, mit Hydrochinon, Phenylhydrazin oder Triphenylmethyl eine sofortige Entfärbung gibt, beim Abkühlen auf —80° sich stark aufhellt und durch Stickoxyd nicht verändert wird.

Hydrochinon-monomethyläther — ähnlich oxydiert, liefert eine rein kornblumenblaue Lösung, die beim Abkühlen bedeutend heller wird, beim raschen Erwärmen bis zum Siedepunkt des Äthers aber schnell die Färbung regeneriert. Die Lösung ist bereits bei —20° leicht zersetzlich, in dem übrigen Verhalten aber gleicht sie der aus Guajacol gewonnenen Lösung. Stabilere Produkte wurden erhalten, als St. Goldschmidt und W. Schmidt[5]) das Phenanthrenhydrochinon als Ausgangskörper wählten und in demselben ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch verschiedene Reste R ersetzten.

---

2) Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 2550.
3) Ber. d. chem. Ges. 1914, 47, 1472, 2957; 1919, 52, 1403, 1414, 1416.
4) Vgl. dazu St. Goldschmidt, Fußnote 1.
5) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 3197.

Mono-Methyl- und Äthyläther des Phenanthrenhydrochinons werden in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium — oder in ätherischer Lösung auch mit Bleisuperoxyd — oxydiert. Die Reinigung der Rohprodukte geschieht durch Auflösen in Benzol und Kristallisieren unter Zusatz von absolutem Äther oder Petroläther.

Das Peroxyd aus dem Phenanthrenhydrochinonmonomethyläther ist fast weiß, schmilzt bei 165° (Zersetzung) zu einer hellbraunen Masse; die Kristalle sind leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, und die Lösungen sind grünlichgelb bis gelb (in Chloroform).

Die Oxydation des Phenanthrenhydrochinonmonoäthyläthers führt zu einem Peroxyd, das mit 2 Molekeln Benzol kristallisiert; die fast schneeweiße Substanz verliert zwischen 70 und 90° das Benzol (unter Gelbfärbung) und schmilzt bei 138° unter Zersetzung, sie löst sich schwer in Petroläther (hell gelblichgrün), leicht in Chloroform (tief gelbgrün).

Beiden Substanzen ist das gemeinsam, daß 1. beim Kryoskopieren in Benzol die Molekulargewichte kleiner sind, als theoretisch berechnet, und beim Stehen der Lösung langsam noch weiter abnehmen[6]), 2. beim Kolorimetrieren die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes (beim Verdünnen) hervortritt und die alten Lösungen kolorimetrisch eine größere Farbintensität aufweisen als die frischen. Es tritt also in der Lösung eine Dissoziation der farblosen Molekeln in gefärbte Radikale ein: farblos RO · OR → gefärbt 2 RO ...

Die chemischen Reaktionen der Radikale:

a) Die benzolischen Lösungen sind unempfindlich gegen Sauerstoff, und erst mehrtägige Einwirkung, besonders in Gegenwart von Licht, bewirkt eine Bildung von Phenanthrenchinon bzw. Diphensäure;

---

[6]) Die 24 Stunden alten Lösungen ergaben beim Verdampfen des Lösungsmittels über 90% des reinen Ausgangsmaterials.

b) Reduktion (durch Zinkstaub + Eisessig, sowie Jodwasserstoff) verwandelt sie zurück in Methyl-, bzw. Äthyläther; auch Phenylhydrazin reduziert in gleicher Weise;

c) Halogene, insbesondere Brom in Chloroformlösung, führen das Äthoxy-Radikal in Phenanthrenchinon über;

d) Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ gibt den Triphenylmethyläther, der durch Hydrolyse glatt in Triphenylcarbinol gespalten wird,

e) Anlagerung von Kalium (mittels der tiefgrünen benzolischen Lösung des Schlenkschen Phenyl-biphenylketon-Kaliums, wobei Entfärbung eintrat und die Lösung hell gelbbraun wurde); es bildet sich das Kaliumsalz, durch dessen hydrolytische Spaltung der reine Monoäthyläther regeneriert wurde;

f) mit NO reagieren die Radikale auch beim längeren Einleiten nicht.

Goldschmidt und Schmidt geben diesen Körpern und deren Reaktionsprodukten folgende Formulierung:

I. —OR RO— / —O——O— ⇄ 2 —OR / —O····

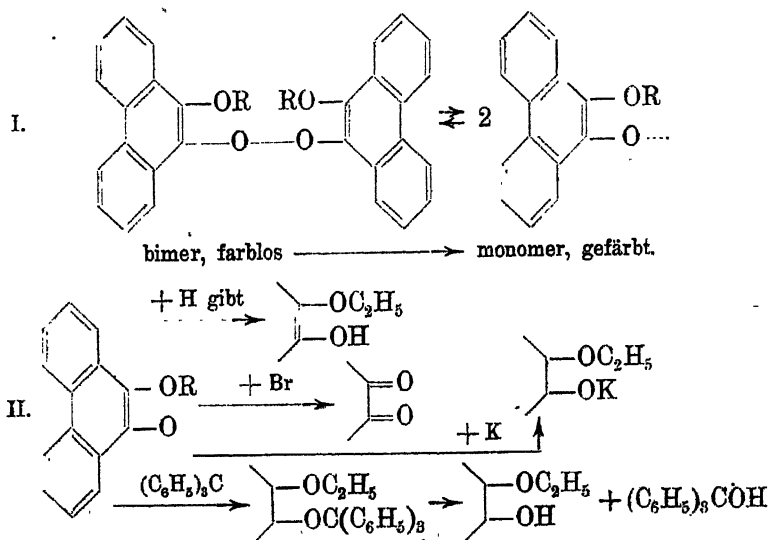
bimer, farblos ⟶ monomer, gefärbt.

II. —OR / —O

+ H gibt ⟶ —OC_2H_5 / —OH

+ Br ⟶ =O / =O

+ K ⟶ —OC_2H_5 / —OK

$(C_6H_5)_3C$ ⟶ —OC_2H_5 / —$OC(C_6H_5)_3$ ⟶ —OC_2H_5 / —OH + $(C_6H_5)_3COH$

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Methoxyverbindung $[C_{14}H_8(OCH_3) \cdot O \cdot]_2 = 446$. In Benzol, kryoskopisch.

Zeitwirkung und Einfluß der Konzentration:

Konzentr. 0,0204—n.	Zeit in Min.	2	10	20	30	45	210	330
	Mol.-Gew.gef.	460[7])	421	396	370	—	337	339
Konzentr. $\frac{n}{50}$	Mgef.	—	—	422	—	374	346	348
Konzentr. $\frac{n}{100}$	Mgef.	—	—	—	—	376	323	314

Endwerte nach etwa dreistündigem Stehen der Lösung, die Mittelwerte darstellend:

Konzentr. in Mol. =	0,04	0,02	0,01
Mgef. =	396	342	326
α =	0,12	0,30	0,37

II. Äthoxyverbindung $[C_{14}H_8(OC_2H_5) \cdot O \ldots]_2 = 474$. In Benzol, kryoskopisch.

Zeitwirkung und Einfluß der Konzentration auf das Molekulargewicht:

Konzentr.	Zeit in Stunden	$^1/_2$	5h	$5^1/_2$	7	$7^1/_2$	9h
$\frac{n}{20}$	Mgef. . . . . . =	—	—	415, 409	—	418	—
$\frac{n}{50}$	Mgef. . . . . . =	—	—	373, 356	—	373, 358	—
$\frac{n}{100}$	Mgef. . . . . . =	405	269, 272	—	274, 275	—	265

Endwerte bei der Gleichgewichtseinstellung nach etwa 3^h (l. c., S. 3200):

Konzentr. in Mol. =	0,05	0,02	0,01
Mgef. =	414	346	292
Dissoziationsgrad α =	0,14	0,37	0,62

Kolorimetrische Versuche. Im Kolorimeter von Dubosq wurden n/25- und n/50-Lösungen (benzolische)

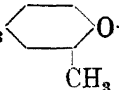
[7]) Hiernach wäre in größeren Konzentrationen sogar Polymerie vorhanden.

des Methoxykörpers verglichen und auf Farbgleichheit eingestellt. Es entsprachen

	$\frac{n}{25}$-Lösung		$\frac{n}{100}$-Lösung	Farbintensitäten:
nach 2 Minuten	6 mm	=	16 mm	berechn. 1 : 4, gef. 1 : 2,8.
nach 3 Stunden	6 mm	=	17 mm	

Eine frische und eine 3 Stunden alte Lösung wurden kolorimetrisch verglichen:

Zeit in Minuten:	2	10	30	45	80	100	120	170	210
$\frac{n}{100}$-Lösung (frisch), mm	15,0	15	15	15	15	15	15	15	15
$\frac{n}{100}$-Lösung (3^h alt) mm	8,0	8,5	10	11	12,5	13,0	14	14,8	15

Diese neuen Sauerstoffradikale unterscheiden sich von den anderen bekannten Radikalen durch ihre außerordentlich langsame Dissoziation und durch ihre relativ geringe Farbe.

Anmerkung: Der Phenanthrenhydrochinon-monoacetylester gab bei der Oxydation mit PbO_2 in absolutem Äther das bei 208 bis 209° schmelzende Peroxyd $C_{32}H_{22}O_6$, das aber in Chloroformlösung ebullioskopisch $M_{gef.} = 515$ bis 531 (theor. = 502) ergab, also bimolekular war. In der Benzoesäureester-Lösung färbt sich der Stoff beim Kochen rasch bräunlich, beim Abkühlen verschwindet jedoch die Farbe nicht wieder (l. c., 3215).

Das von Porter und Thurber[8]) durch Oxydation des Mesitols in benzolischer Lösung mit Silberoxyd erhaltene rote Produkt, welches nach diesen Autoren chinhydronartige Additionsprodukte von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff (oder dreiwertigem Kohlenstoff) darstellt, haben St. Goldschmidt[9]) und H. Bernard bei der Nachprüfung als auf falschen Analysen beruhend erkannt, der Körper erwies sich als ein Tetramethyl-stilbenchinon,

[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1921, **43**, 1194.

[9]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1963.

bei dessen Entstehen diese Autoren als Zwischenstufe ein

Radikal $CH_3\langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle O\cdots$ (mit zwei weiteren CH_3-Gruppen am Ring) annehmen.

V. Teil.

Metallorganische Verbindungen.

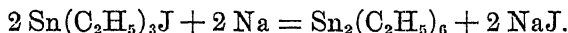
I. Zinntrialkyle und Zinntriaryle.

A. Zinntrialkyle $(Al_k)_3Sn$, bzw. $(Al_k)_3Sn \cdot Sn(Al_k)_3$. Unter den von Frankland[1]) und Löwig[2]) nahezu gleichzeitig entdeckten Zinnäthylverbindungen befindet sich auch das von Cahours[3]) eingehender untersuchte Stanntriäthyl bzw. Stannsesquiäthyl. Nachdem Kulmiz[4]) und nachher Kekulé[5]) die Formel verdoppelt und $Sn_2(C_2H_5)_6$ geschrieben hatten, wurde dieselbe allgemein angenommen, indem man sich auf die Analogie mit den Kohlenstoffverbindungen und auf die Unwahrscheinlichkeit einer ungesättigten Verbindung von der Formel $Sn(C_2H_5)_3$ stützte. Als erster trat A. Ladenburg[6]) dieser Ansicht entgegen, „... da aus dem Verhalten anderer Elemente kein Rückschluß auf die Eigenschaften des Zinns gemacht werden durfte". Wenn wir heute im Angesichte des Periodischen Systems der Elemente diese Begründung zurückweisen müssen, so ist die ganze Frage als Zeitbild von Interesse; es erschien eine Verbindung $Sn(C_2H_5)_3$ als unwahrscheinlich, da sie im Vergleich mit den Kohlenstoffverbindungen ungesättigt wäre, also ein freies Radikal darstellen würde; da solche aber am Kohlenstoff nicht bekannt waren, wurde ohne weitere Beweise die Verbindung in eine gesättigte umgewandelt, indem man ihre Formel verdoppelte.

---

[1]) Lieb. Ann. Chem. 1853, **85**, 329.
[2]) Ebenda 1852, **84**, 308.
[3]) Ann. chim. phys. 1860, (3) **58**, 38.
[4]) Journ. prakt. Chem. 1860, **80**, 64.
[5]) Lieb. Ann. Chem. 1860, **119**, 190.
[6]) Lieb. Ann. Chem. 1872, Supplem. **8**, 63.

A. Ladenburg[7]) hat das Zinntriäthyl nach folgender Reaktion erhalten:

$$2\,Sn(C_2H_5)_3J + 2\,Na = Sn_2(C_2H_5)_6 + 2\,NaJ.$$

Zu diesem Behufe wurde Zinntriäthyljodid mit Natrium schwach erwärmt; durch Destillation unter niedrigem Druck wurde das Triäthyl als eine farblose Flüssigkeit herausfraktioniert. Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann ergab

	I	II		$Sn_2(C_2H_5)_6$
$M_{gef.}$	425,3	432,1	$M_{ber.}$ =	410,0

Hiernach ist der Körper nach der Formel $Sn_2(C_2H_5)_6$ zusammengesetzt. Mit kleinen Mengen Jod (1 Mol. auf 1 Mol.) vorsichtig zusammengebracht, resultierte nach der Reaktion $Sn_2(C_2H_5)_6 + J_2 = 2\,Sn(C_2H_5)_3J$ glatt Zinntriäthyljodid.

L. Rügheimer[8]) hat von dem unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff dargestellten Zinntriäthyl (Siedep. 146 bis 148° bei 14 mm) die Molekulargewichtsbestimmungen in Äther ausgeführt:

Lösungsmittel	Substanz	Siedeerhöhung	Gefundenes Mol.-Gew.	Dissoz.-Grad α	
27,79	0,1870	0,060°	235,5	0,750	für $Sn(C_2H_5)_3$ $M_{ber.}$ = 206; für $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ = 412.
24,71	0,1853	0,056°	281,2	0,465	
28,22	0,2806	0,076°	274,7	0,500	
—	0,4928	0,114°	321,7	0,281	
—	0,7278	0,147°	368,4	0,120	
—	0,9620	0,202°	354,4	0,136	

Aus diesen Bestimmungen ist zu schließen, daß das normale Molekulargewicht des Zinntriäthyls der Formel $Sn(C_2H_5)_3$ entspricht; in 1,75proz. ätherischer Lösung ist der Körper etwa zur Hälfte bimolekular. Es besteht daher das Gleichgewicht $Sn_2(C_2H_5)_6 \rightleftarrows 2\,Sn(C_2H_5)_3$, welches mit der Verdünnung von links nach rechts sich verschiebt.

---

[7]) Lieb. Ann. Chem. 1872, Supplem. 8, 64.

[8]) Lieb. Ann. Chem. 1909, **364**, 51.

Im Gegensatz zu diesen Befunden stehen die Untersuchungsergebnisse von Gerh. Grüttner[8]). Indem er nur auf die „eine vereinzelte alte Arbeit Ladenburgs" Bezug nimmt, stellt er aus Trialkylzinnbromiden und Natriumpulver in ätherischer Lösung bei etwa 120° eine Reihe von Hexaalkyldistannanen $(R)_3Sn \cdot Sn(R)_3$ her, die sämtlich farblos waren und beim Kryoskopieren in Benzollösung nicht die monomolekularen Trialkylstannyle ergaben.

Kryoskop. Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol.

	C_6H_6	Substanz	Δ t	$M_{gef.}$	$M_{ber.}$
$(C_2H_5)_3Sn \cdot Sn(C_2H_5)_3$	17,6	0,5802	0,383°	439	412
$(n\text{-}C_3H_7)_3Sn \cdot Sn(n\text{-}C_3H_7)_3$ . .	17,6	0,2342	0,135°	501	496
$(i\text{-}C_4H_9)_3Sn \cdot Sn(i\text{-}C_4H_9)_3$ . . .	17,6	0,2445	0,124°	571	580
$(C_2H_5)_2(n\text{-}C_3H_7)Sn \cdot Sn(C_2H_5)_2(C_3H_7)$ . . .	17,6	0,3356	0,230°	422	440

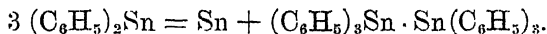
Aus seinen Resultaten schließt Grüttner, daß „... eine Formel R_3Sn mit dreiwertigem Zinn als ganz unzweckmäßig verworfen werden muß, weil bisher bei keiner Zinnverbindung auch nur die geringsten Anzeichen für diese Wertigkeitsstufe beobachtet worden sind ...".

Dem steht gegenüber die vorhingenannte Untersuchung von Rügheimer; dem widersprechen auch zum Teil die eigenen Beobachtungen Grüttners, da die Abweichungen bei der letzten und vorletzten Verbindung zwischen $M_{gef.} < M_{ber.}$ nicht unerheblich sind. Zu beanstanden ist ferner, daß nur je eine einzige Konzentration für die Ableitung des Molekulargewichtes benutzt worden ist, sowie daß die Molekulargewichtsbestimmungen nur in einem einzigen Medium (Benzol) ausgeführt worden sind. Zu wünschen ist eine Nachprüfung der Messungen Rügheimers in Ätherlösungen, neue Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln auch bei höheren Temperaturen (z. B. in schmelzendem Naph-

[8]) Ber. d. chem. Ges. 1917, **50**, 1808.

thalin) für ein größeres Konzentrationsintervall; zur Ergänzung könnten auch Messungen der Absorptionsspektren in verschieden verdünnten Lösungen der Zinnverbindungen (mit den großen Alkylen) vielleicht wertvolle Dienste erweisen.

B. Zinntriaryle bzw. Hexaaryldistannane. E. Krause und R. Becker[10]) haben weitere Beiträge geliefert, indem sie gut kristallisierende aromatische Verbindungen nach einer interessanten Bildungsweise kennen lehrten. Erhitzt man nämlich a) Zinndiphenyl mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid C_6H_5MgBr bei 100°, so tritt folgende Umlagerung ein:

$$3\,(C_6H_5)_2Sn = Sn + (C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3.$$

Oder b) es wird Triphenylzinnchlorid $(C_6H_5)_3SnCl$ im Benzol-Xylolgemisch mit Natrium reduziert, oder c) die Reduktion vom Triphenylzinnchlorid wird in benzolisch-alkoholischer Lösung beim Sieden mit Natrium reduziert (Ausbeute 65 Proz.):

$$2\,(C_6H_5)_3SnCl + 2\,Na = (C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3 + 2\,NaCl.$$

Nach der letztgenannten Reduktionsmethode wurden aus Tri-p-Tolylzinnbromid Hexa-p-Tolyl-distannan, bzw. aus Tri-p-xylylzinnbromid Hexa-p-xylyldistannan gewonnen. Die Triarylzinnhalogenide wurden entweder aus den Tetraarylzinnverbindungen (z. B. Tetraphenyl- bzw. Tetra-p-tolylzinn) durch Bromieren in Pyridin und freier Kohlensäure[11]) gewonnen, oder direkt aus Arylmagnesiumbromid bei Zusatz der für die Tetraverbindung berechneten Menge Zinntetrachlorid (z. B. Tri-o-Tolylzinnhalogenide). Umwandlung in die schwer löslichen Hydroxyde $(Ar)_3SnOH$ und Umsetzung mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefert die Triarylzinnhalogenide rein. Eine heiße verdünnte alkoholische Lösung von $(C_6H_5)_3SnCl$ ergibt mit einer heißen

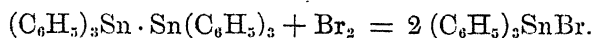
---

[10]) Ber. d. chem. Ges. 1920, **53**, 173.

[11]) E. Krause, Ber. d. chem. Ges. 1918, **51**, 912.

wässerig-alkoholischen Lösung von Kaliumfluorid quantitativ das unlösliche Triphenylzinnfluorid $(C_6H_5)_3SnF$.

Hexaphenyldistannan $(C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3$. Farblose Kristalle, mit $1^1/_2$ Mol. Kristallbenzol, Schmp. 232,5°, wird bei 250° gelblich; reduziert auch bei —75° noch Silbernitratlösung augenblicklich zu tiefschwarzem Silbermetall und reagiert in Chloroformlösung bei —30° mit chloroformischer Bromlösung quantitativ unter Aufspaltung zu Triphenylzinnbromid:

$$(C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3 + Br_2 = 2\,(C_6H_5)_3SnBr.$$

Hexa-p-tolyl-distannan $(p\text{-}C_7H_7)_3Sn \cdot Sn(C_7H_7)_3$, Schmp. 145° (korr.), und Hexa-p-xylyl-distannan $(p\text{-}C_8H_9)_3Sn \cdot Sn(p\text{-}C_8H_9)_3$, Schmp. 196° (korr.), beide farblos.

Kryoskop. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

	C_6H_6 in g	Substanz in g	Δt	$M_{gef.}$	$M_{ber.}$
Hexaaryldistannane:					
$(C_6H_5)_3Sn \cdot Sn(C_6H_5)_3$	35,3	0,3136	0,065°	697,5	699,8
	35,3	0,3136	0,068°	667	
$(p\text{-}C_7H_7)_3Sn \cdot Sn(p\text{-}C_7H_7)_3$ . .	17,64	0,2313	0,100°	669	783,95
$(p\text{-}C_8H_9)_3Sn \cdot Sn(p\text{-}C_8H_9)_3$ . .	17,64	0,3250	0,130°	722	868,07
Tetraarylzinn:					
$(m\text{-}C_7H_7)_4Sn$	17,64	0,2200	0,135°	471	483
$(p\text{-}C_8H_9)_4Sn$	35,28	0,3142	0,087°	522	539,2
$(m\text{-}C_8H_9)_4Sn$	17,64	0.1992	0,113°	510	593,2

E. Krause und Becker halten die feste Bindung der beiden Zinnatome — ähnlich wie es Ladenburg und Grüttner (s. o.) tun — für erwiesen, da die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol für die Auffassung der Verbindungen als Hexaaryl-distannane sprechen, diese Verbindungen auch vollkommen farblos und im Gegensatz zu den Hexaalkyl-distannanen vollkommen luftbeständig sind.

Demgegenüber möchten wir auf die leichte, bei —30° noch eintretende Spaltung der Hexaaryldistannane durch Brom in Triarylzinnbromid hinweisen, was zugunsten einer lockeren Bindung der beiden Zinnatome spricht. Weiterhin ist beachtenswert das Verhalten der beiden Hexaaryldistannane mit der p-Tolyl- bzw. p-Xylylgruppen, da ihre Molekulargewichte in Benzollösung erheblich niedriger sind, als es die Formel für das Hexaaryldistannan fordert. Nimmt man an, daß die Gleichgewichtsreaktion besteht:

$$[(Ar)_3Sn]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3Sn,$$

so berechnen sich folgende Beträge α für die Spaltung des dimeren Produktes in das monomere:

Hexa-p-tolyldistannan $[(p\text{-}C_7H_7)_3Sn]_2$, $M_{theor.} = 783,95$, $M_{gef.} = 669$:

$$\alpha = \left(\frac{783,95}{669} - 1\right) = 0,17,$$

Hexa-p-xylol-distannan $[(p\text{-}C_8H_9)_3Sn]_2$, $M_{theor.} = 868,1$, $M_{gef.} = 722$:

$$\alpha = \left(\frac{868,1}{722} - 1\right) = 0,20,$$

d. h. der Gehalt in Benzollösung an monomerer Form beträgt 17 bis 20 Proz.[12]).

Fassen wir die bisherigen, teils einander widersprechenden Ergebnisse über die freien Radikale des dreiwertigen Zinns zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Die homogenen „Trialkylstannyle" bestehen anscheinend aus der bimolekularen Form $(R)_3Sn\cdot Sn(R)_3$, darauf läßt der hohe Siedepunkt derselben schließen, z. B.

	Sdp. (13 mm)		Sdp.
$Sn(C_2H_5)_4$	78°	$[Sn(C_2H_5)_3]_2$ . . .	161—162° (bei 23 mm)
$Sn(n\text{-}C_3H_7)_4$ . . .	116°	$[Sn(C_3H_7)_3]_2$ . . .	143 · 6° (bei 15 mm)

2. in benzolischen, 1,3 bis 3,4proz. Lösungen bei 5° waltet die bimolekulare Form derart vor, daß

[12]) Auch hier würde es sich empfehlen, die Erfahrungen an den Triarylmethylen zu benutzen, bzw. andere Lösungsmittel, höhere Temperaturen und noch andere physiko-chemische Untersuchungsmethoden zu verwenden.

ein Rückschluß auf eingetretene Dissoziation bei den Verbindungen mit kleinen Alkylgruppen ausgeschlossen ist; für die Verbindungen mit höhermolekularen Alkylen, z. B. beim symm. Tetraäthyl-di-n-propyldistannan, sind Anzeichen für eine Disgregation vorhanden, indem bei der einen gemessenen Verdünnung (etwa 2proz. Lösung) der Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{440}{442} - 1 = 0,043$$

ist, d. h. etwa 4 Proz. des monomolekularen Produktes vorhanden zu sein scheinen;

3. in ätherischen Lösungen (bei $p < 1$) dagegen erreicht (nach Rügheimer) die Spaltung bereits $\alpha = \left(\frac{412}{235,5} - 1\right) = 0,75$, d. h. etwa 75 Proz.;
4. die sog. Hexaaryldistannane $(Ar)_3Sn \cdot Sn(Ar)_3$ von Krause und Becker, namentlich die mit p-Tolyl- und p-Xylylgruppen, zeigen in Benzollösungen beim Kryoskopieren ein Verhalten, das zwanglos durch eine bis zu 17—20 Proz. reichende Spaltung in das monomere Produkt (freies Radikal des dreiwertigen Zinns) gedeutet werden kann.

C. Aromatische Verbindungen des zweiwertigen Zinns $(Ar)_2Sn$. Die ersten aliphatischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns, bzw. das Zinndiäthyl als ein nicht destillierbares Öl (polymer?), sind von Löwig[13]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Natrium-Zinnlegierung, bzw. von Frankland[14]) durch Umsetzung von $SnCl_2$ mit Zinkäthyl oder durch Reduktion von Diäthylzinndihalogenid erhalten worden; Pfeiffer[15]) verwandte Zinnchlorür $SnCl_2$ und Äthylmagnesiumbromid C_2H_5MgBr.

---

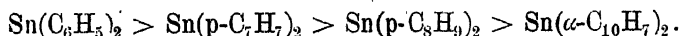
[13]) Löwig, Lieb. Ann. Chem. 1852, 84, 320.

[14]) Frankland, Ebenda 1853, 85, 329, 338; Journ. Chem. Soc. 1879, 35, 130.

[15]) Pfeiffer, Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 1269.

Feste, gut zu reinigende Verbindungen des zweiwertigen Zinns lehrten zuerst E. Krause und R. Becker[16]) kennen, indem sie Reste der aromatischen Reihe mit dem Zinn verbanden. Die erhaltenen Zinndiaryle erwiesen sich als intensiv gefärbte Körper, deren Farbe nur dem ungesättigten Charakter des Zinns zu verdanken ist, da irgendeine chromophore Gruppe in ihnen nicht vorhanden ist, — zweiwertiges Zinn in Bindung mit aromatischen Gruppen wirkt also als Chromophor.

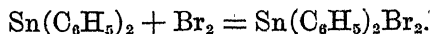
Die Darstellung der Zinndiaryle geschieht durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf eine ätherische Lösung von Arylmagnesiumbromid (d. h. Phenyl-, p-Tolyl-, p-Xylyl-, bzw. α-Naphthyl-Magnesiumbromid) unter Eiskühlung im trockenen Stickstoffstrom; das Reaktionsprodukt wird durch vorsichtiges Einwerfen von kleinen Eisstücken unter äußerer Eiskühlung zersetzt und unter Zugabe von reinem Benzol erschöpfend ausgeschüttelt. Die Diaryle sind in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, genügend löslich auch in Äther, so gut wie unlöslich aber in Alkohol. Die gefärbten festen, sowie die gelösten Zinndiaryle oxydieren (entfärben) sich an der Luft bald, und zwar nimmt die Oxydationsfähigkeit ab in der Reihenfolge:

$$Sn(C_6H_5)_2 > Sn(p\text{-}C_7H_7)_2 > Sn(p\text{-}C_8H_9)_2 > Sn(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.$$

Die orangegelben Pulver schmelzen zu dunkelroten Flüssigkeiten, Schmelzpunkte:

130° (unkorr.), 111,5° (unkorr.), 157° (unkorr.), 200° (unkorr.).

Alkoholische Silbernitratlösung wird von allen Diarylen augenblicklich reduziert. In Gegenwart von viel überschüssigem Phenylmagnesiumbromid lagert sich Zinndiphenyl in Hexaphenyldistannan um: $3\,Sn(C_6H_5)_2 = Sn + [(C_6H_5)_3Sn]_2$. Mit einer chloroformischen Bromlösung bei —25° wird Zinndiphenyl (in Chloroform) in Diphenylzinndibromid umgewandelt:

$$Sn(C_6H_5)_2 + Br_2 = Sn(C_6H_5)_2Br_2.$$

---

[16]) E. Krause und R. Becker, Ber. d. chem. Ges. 1920, **53**, 173.

Kryoskop. Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylendibromid, bzw. Benzol.

An den Zinndiarylen treten „Alterungserscheinungen" auf, indem die Präparate im festen Zustande zeitlich eine Polymerisation erfahren.

a) in Benzol:

		C_6H_6	Substanz	Δt	$M_{gef.}$	Dissoz.	Polymeriegrad x
$Sn(C_6H_5)_2$	frische Substanz:	17,64	0,5252	0,625°	243	12%	—
M = 272,8	12 Stunden alt:	17,64	0,4926	0,428°	332	—	1,22

b) in Äthylenbromid, kryoskopisch:

3 Tage alt:	43,62	0,4368	0,125°	945,3
5 Monate alt:	87,24	0,5182	0,060°	1168

Die monomere Substanz hat sich im Laufe von 5 Monaten in eine tetramere $[Sn(C_6H_5)_2]_4$ = 1092 umgewandelt.

In Benzollösungen, kryoskopisch:

$Sn(p\text{-}C_7H_7)_2$	Einige Tage alt:	17,64	0,4515	0,085°	1414
M = 300,88	5 Monate alt:	17,64	0,4888	0,070°	2019

In Äthylenbromid:

$Sn(p\text{-}C_8H_9)_2$	10 Wochen alt:	43,62	0,3891	0,060°	1754
M = 328,9					

In Benzol, kryoskopisch:

$Sn(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2$	17,64	0,5215	0,082°	1838
M = 372,9	17,64	1,0214	0,145°	2037

Der Polymeriegrad ist in diesen Beispielen noch angewachsen bis zum Sechsfachen des Monomeren.

II. Ungesättigte Siliciumphenylverbindungen.

Über die Möglichkeit der Existenz von Radikalen eines dreiwertigen Siliciums sei auf die Untersuchung von Fred. Stanl. Kipping[1]) und Sand verwiesen, worin die ungesättigte Verbindung $Si_4(C_6H_5)_8$ beschrieben wird. Kipping[2]) stellt Dekaphenylsilikobutan dem Dekaphenylbutan von Schlenk und Mark (s. o.) an die Seite, — wie nun letzteres in das freie Radikal Pentaphenyläthyl disso-

[1]) Journ. Chem. Soc. 1921, **119**, 830.

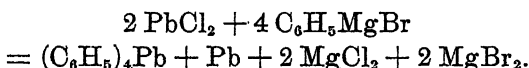
[2]) Ebenda 1923, **123**, 2598.

ziiert, so könnte auch der ungesättigte Si-Kohlenwasserstoff $Si_4(C_6H_5)_8$ als ein Fragment des Dekaphenylsilikobutans mit einem dreiwertigen Siliciumatom angesehen werden.

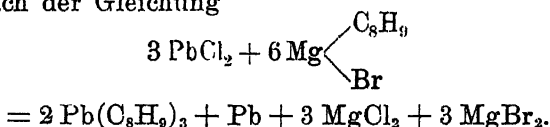
III. Bleitriaryle $Pb(Ar)_3$, Bleidiaryle, Bleitrialkyle.

In Ausdehnung seiner Untersuchungen [1] über symmetrische und unsymmetrische Bleitetraalkyle und -aryle hat E. Krause erstmalig auch beständige ungesättigte organische Bleiverbindungen isolieren können [2]. Gelegentlich waren schon früher ungesättigte organische Bleiverbindungen dargestellt worden, in denen das Bleiatom mit weniger als 4 Valenzen an Kohlenstoff gebunden erscheint, so z. B. bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Bleinatrium [3], der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Bleikathoden [4] und der Umsetzung von Bleichlorid $PbCl_2$ mit Alkylmagnesiumhalogeniden [5].

Die letztgenannte Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt nach P. Pfeiffer [6] glatt zu Tetraphenylblei:

$$2\,PbCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_4Pb + Pb + 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2.$$

Krause und Schmitz [7] fanden nun, daß diese Reaktion nicht allgemein gültig ist, indem sie bei höheren Arylen, z. B. p-Xylylmagnesiumbromid, nicht mehr zu tetra-, sondern zu triarylierten Bleiderivaten führt, und zwar nach der Gleichung

$$3\,PbCl_2 + 6\,Mg\begin{cases} C_8H_9 \\ Br \end{cases} = 2\,Pb(C_8H_9)_3 + Pb + 3\,MgCl_2 + 3\,MgBr_2.$$

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1916, 49, 1125, 1415; Grüttner, ebenda 1918, 51, 1293, 1298.

[2]) E. Krause und M. Schmitz, Ber. d. chem. Ges. 1919, 52, 2165, 2150.

[3]) Löwig, Lieb. Ann. Chem. 1853, 88, 318.

[4]) Tafel, Ber. d. chem. Ges. 1911, 44, 323.

[5]) G. Grüttner und Krause, Ber. d. chem. Ges. 1916, 49, 1416.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 1126.

[7]) Ber. d. chem. Ges. 1918, 52, 2165.

T r i - p - x y l y l - b l e i, blaß grünlich gelbes, in heißem Benzol leicht lösliches Kristallpulver.

Kryoskop. Molek.-Gew.-Bestimmung in Benzol, b l a ß - g e l b e Lösungen, — beim Durchleiten von Luft tritt keine Veränderung ein:

	C_6H_6 in g	Substanz in g	Δ t	$M_{gef.}$	$M_{ber.}$
$[(C_8H_9)_3Pb]_2$	17,6	0,1258	0,036°	1013	1045
	17,6	0,3930	0,110	1035	
	18,5	0,1030	0,026	1092	

Hiernach erscheint der Schluß bindend, daß das bimere Produkt keiner Depolymerisation unterliegt. Wie irreführend derartige Schlußfolgerungen sein können, wenn sie nur auf relativ konzentrierte Lösungen oder nur auf engbegrenzte Verdünnungsgebiete Bezug nehmen, zeigen die ergänzenden Versuche von E. K r a u s e und G. G. R e i ß - a u s [8]) in Benzol:

p-Xylylblei	21,01	0,0325	0,015°	526	$M_{theor.}$ = 522,5
$(p\text{-}C_8H_9)_3Pb$	25,94	0,0460	0,016	565	
	20,36	0,0465	0,020	582	
	21,85	0,0510	0,020	595	
	25,94	0,0645	0,018	705	
	21,67	0,0725	0,025	683	
	25,75	0,0975	0,020	966	
	26,12	0,2180	0,045	941	

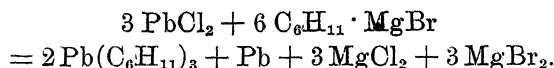
Aus diesen Beobachtungen folgt eindeutig, daß dasselbe Produkt in 0,1proz. Benzollösung praktisch vollständig dissoziiert ist, bzw. nur noch monomer als $(C_8H_9)_3Pb$ existiert.

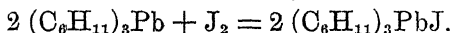
Günstiger für das vorliegende Problem lagen anfangs die Verhältnisse bei dem von E. K r a u s e [9]) isolierten T r i - c y k l o h e x y l b l e i, das bereits G. G r ü t t n e r [10]) unrein in den Händen gehabt und als Tetracyklohexylblei angesprochen hatte.

---

[8]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 902.
[9]) Ber. d. chem. Ges. 1921, 54, 2060.
[10]) Ber. d. chem. Ges. 1914, 47, 3260.

Tri-cyklohexylblei $(C_6H_{11})_3Pb$. Die Darstellung geschah aus Cyklohexyl-Magnesiumbromid und Chlorblei in absol. ätherischer Lösung:

$$3\,PbCl_2 + 6\,C_6H_{11}\cdot MgBr$$
$$= 2\,Pb(C_6H_{11})_3 + Pb + 3\,MgCl_2 + 3\,MgBr_2.$$

Aus heißem Benzol kristallisiert das Tricyklohexylblei in lebhaft gelbgefärbten, dünnen sechsseitigen Täfelchen, die beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 195° unter Schwärzung sich zersetzen; es ist sehr lichtempfindlich (färbt sich im Lichte rasch braun). Die lebhaft gelbgefärbte Benzollösung addiert auch bei Zimmertemperatur quantitativ Jod und liefert Tricyklohexyl-bleimonojodid:

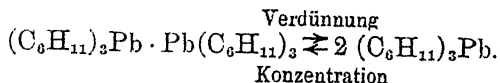
$$2\,(C_6H_{11})_3Pb + J_2 = 2\,(C_6H_{11})_3PbJ.$$

Es kann daher durch Titration mit benzolischer Jodlösung die Reinheit des Produktes geprüft werden. Bei Eiskühlung kann auch die quantitative Gewinnung des Bromids $(C_6H_{11})_3PbBr$ ausgeführt werden, indem man das Tricyklohexylblei in Chloroformlösung mit der berechneten Menge chloroformischer Bromlösung (bei —10°) zusammenbringt. Wirkt man auf die benzolische Lösung von $(C_6H_{11})_3PbJ$ beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit benzolischer Jodlösung ein, so erhält man das noch weniger beständige Dijodid $(C_6H_{11})_2PbJ_2$.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

Tricyklohexylblei	C_6H_6 in g	Substanz in g	Δ t	Mgef.	Mber.
$(C_6H_{11})_3Pb$	21,25	0,0185	0,010°	444	456,5
	35,83	0,0640	0,020	455	
	34,78	0,0660	0,020	484	
	42,26	0,0880	0,022	483	
	22,45	0,0570	0,022	589	
	20,40	0,0710	0,029	612	
	20,40	0,1115	0,040	697	
$(C_6H_{11})_3PbJ$	25,60	0,0590	0,022°	534	583,5

Das Tricyklohexylblei ist also in verdünnten benzolischen Lösungen bereits zu 100 Proz. gespalten, während konzentriertere Lösungen erhebliche Beträge des Dimeren

enthalten. In diesen Lösungen besteht das von der Temperatur und Verdünnung abhängige Gleichgewicht

$$(C_6H_{11})_3Pb \cdot Pb(C_6H_{11})_3 \underset{\text{Konzentration}}{\overset{\text{Verdünnung}}{\rightleftarrows}} 2\,(C_6H_{11})_3Pb.$$

Indem E. Krause und G. G. Reißaus[11]) die Einwirkung von Bleichlorid $PbCl_2$ auf die entsprechenden Arylmagnesiumbromide bei niederer Temperatur und guter Rührung durchführten, erhielten sie nicht allein Triphenyl-, Tri-p-Tolyl- und Tri-o-Tolylblei schön kristallisiert und in guter Ausbeute, sondern auch als Zwischenprodukt die rotgefärbten Diaryle des Bleies $Pb(Ar)_2$.

	Farbe		Molekülverbindungen
1. Triphenylblei $(C_6H_5)_3Pb$	sehr schwach gelbstichige Kristalle	Lösungen in C_6H_6 deutlich hellgelb, beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen wieder heller	Kristallisiert mit 1 Mol C_6H_6
2. Tri-p-tolyl-blei $(p\text{-}C_7H_7)_3Pb$	Das Kristallpulver ist dunkler gefärbt als 1, dagegen heller als die p-Xylylverbindung	—	Aus Chloroform in Rhomboiden, die Kristallchloroform enthalten

Umlagerung der Triarylverbindungen in Tetraarylblei: $4\,(Ar)_3Pb = 3\,(Ar)_4Pb + Pb$.

Es lagern sich um:

beim Erhitzen für sich, oder beim Erhitzen der benzolischen Lösungen, oder bei Zimmertemperatur bzw. bis 100° in Gegenwart von Pyridin:

leicht Bleitriphenyl, merklich schwerer Tri-p-tolyl-blei;

die Umlagerung tritt nicht ein:

beim Blei-tri-o-tolyl und Blei-tri-p-xylyl.

[11]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 888.

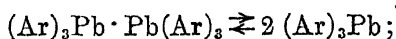
Verhalten der Bleitriaryle gegen Jod:

Benzolische Jodlösung scheidet in einer benzolischen Lösung von Triphenylblei und Tri-p-tolylblei sofort Jodblei ab; ist bei der Jodierung Wasser zugegen, so resultiert reines Triphenyl-, bzw. Tri-p-tolylbleijodid $(C_6H_5)_3PbJ$, bzw. $(C_7H_7)_3PbJ$.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

	g Benzol	g Substanz	v Lit.	Δt	$M_{gef.}$	$M_{ber.} = M_1$
$(C_6H_5)_3Pb$	16,35	0,0170	949	0,012°	442	438.4
Triphenylblei	34,32	0,0510	664	0,018	421	
	21,36	0,0405		0,022	440	
	34,32	0,1075	315	0,030	533	
	34,32	0,1820	186	0,040	676	
	34,32	0,2570	132	0,052	735	
$(p-C_7H_7)_3Pb$	21,79	0,0210		0,010°	492	480,5
p-Tritolylblei	16,96	0,0585		0,025	704	
	17,00	0,0650		0,030	650	
	19,85	0,0775		0,023	866	
	25,90	0,1780		0,038	923	

Zusammenfassend kann man für die Krauseschen Bleitriaryle, insbesondere für Triphenyl-, Tri-p-tolyl-, Tri-p-xylyl- und Tricyklohexylblei sagen, daß sie 1. teilweise schon in fester Form (wegen der Färbung der Kristalle), insbesondere aber in verdünnter (benzolischer) Lösung neben der dimeren Form auch zu einem gewissen Betrage in der monomeren Form existieren,

$$(Ar)_3Pb \cdot Pb(Ar)_3 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3Pb;$$

2. der Gleichgewichtszustand sich um so mehr nach rechts zugunsten des Monomeren verschiebt, je verdünnter die Lösung und je höher die Temperatur ist.

Organoverbindungen des zweiwertigen Bleies $Pb(Ar)_2$. Reine Bleidiaryle $Pb(Ar)_2$ sind zuerst von E. Krause und G. G. Reißaus[12]) dargestellt worden.

[12]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 888.

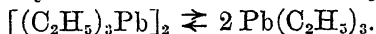
Sie stellen intensiv dunkelrote Pulver dar, die in Benzol oder Äther mit leuchtend blutroter Farbe leicht löslich sind, durch Alkohol aus diesen Lösungen unverändert gefällt werden, und beim Kryoskopieren in Benzollösungen das einfache Molekulargewicht $Pb(Ar)_2$ ergeben. Hinsichtlich ihres chemischen Charakters weisen die Bleidiaryle eine große Ähnlichkeit mit den Zinndiarylen auf, nur ist infolge des sehr stark ungesättigten Charakters das dadurch bedingte Verhalten der Bleidiaryle, bzw. ihre Unbeständigkeit noch mehr gesteigert. Die Farbe ist von gelb nach rot vertieft, — in fester wie gelöster Form tritt Entfärbung ein durch begierige Aufnahme des Luftsauerstoffs; in der Kälte addieren sie in benzolischer Lösung augenblicklich Jod und reduzieren alkoholische Silbernitratlösung sofort zu metallischem Silber. Wie die Zinndiaryle, erfahren auch die Bleidiaryle durch überschüssiges Aryl-magnesium-bromid, meist schon bei gelindem Erwärmen, unter Pb-Abscheidung eine glatte Umwandlung in Bleitriaryle.

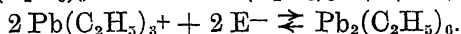
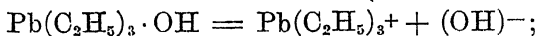
Die Darstellung erfolgt ähnlich, wie bei den Zinndiarylen angegeben. Die Umsetzungsprodukte zwischen staubfeingepulvertem Bleichlorid und Arylmagnesiumbromid (im Stickstoffstrom) werden mit Benzol ausgelaugt, die Auszüge unter vermindertem Druck stark eingeengt, wobei das nebenher gebildete Triarylblei auskristallisiert, und aus der Mutterlauge wird durch Alkohol das Diarylblei gefällt. (Eine bessre Ausbeute wurde erzielt, wenn z. B. Bleichlorid mit Phenylmagnesiumbromid nicht in ätherischer, sondern benzolischer Lösung zur Einwirkung gebracht wurde.)

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

	C_6H_6	Substanz	Δt	$M_{gef.}$
$(C_6H_5)_2Pb$	21,70	0,0515	0,032°	378
M = 361,4	22,40	0,0730	0,040	417

In dieser großen Verdünnung ist das Produkt überwiegend monomolekular gelöst.

Triäthylblei bzw. Hexaäthylblei
$[(C_2H_5)_3Pb]_2 \rightleftarrows 2\,Pb(C_2H_5)_3$.

Neuerdings haben Th. Midgley jr.[13]), Car. A. Hochwalt und G. Calingaert durch Elektrolyse von $(C_2H_5)_3Pb \cdot OH$ in Äthylalkohol (95proz.) mit Bleielektroden die folgende Reaktion verwirklicht (E = Elektron).

$$Pb(C_2H_5)_3 \cdot OH = Pb(C_2H_5)_3{}^+ + (OH)^-;$$
$$2\,Pb(C_2H_5)_3{}^+ + 2\,E^- \rightleftarrows Pb_2(C_2H_5)_6.$$

Das Bleihexaäthyl schied sich als schweres, in Alkohol unlösliches Öl ab.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, kryosk. K = 51.

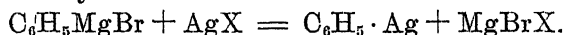
Benzolmenge in g	Substanz in g	Δt	gef. M
9,184	0,6285	0,600°	582
13,35	0,0482	0,040	460
11,48	0,0212	0,032	294
14,44	0,0182	0,022	292

Für $Pb_2(C_2H_5)_6$ ist M = 588, für das freie Radikal $Pb(C_2H_5)_3$ beträgt M = 294. Demnach ist die in konzentrierter Lösung bimolare Verbindung in verdünnten Lösungen gänzlich dissoziiert.

Anhang.

Silber- und Kupfer-Aryle, Ar·Ag und Ar·Cu.

Aus Phenylmagnesiumbromid und Silberchlorid[14]) oder Silberbromid[15]) in ätherischer Lösung bildet sich das sehr labile Phenylsilber:

$$C_6H_5MgBr + AgX = C_6H_5 \cdot Ag + MgBrX.$$

Beim Schütteln mit Luft wird die violette Lösung gelb und grünlich fluoreszierend. Ähnliche Silberverbindungen erhielten Krause und Wendt mit p-Xylyl- und Naphthyl-Magnesiumbromid; auf Grund der Farbenänderungen halten sie die Bildung von farblosen Silber-Arylen mit höherwertigem Silber (ähnlich wie beim Blei und Chrom) für möglich.

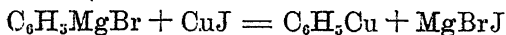
---

[13]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 1821.

[14]) Er. Krause und Bruno Wendt, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 2064.

[15]) René Reich, Compt. rend. 1923, **177**, 322.

R. Reich (l. c.) hat nach der Reaktion

$$C_6H_5MgBr + CuJ = C_6H_5Cu + MgBrJ$$

das Kupferphenyl C_6H_5Cu in grüner ätherischer Lösung erhalten.

VI. Teil.

Anorganische freie Radikale.

Nach der im I. Teil gegebenen Darstellung zählen wir zu den anorganischen Radikalen sowohl alle bisher bekannten einfachen und komplexen anorganischen Ionen (Kationen und Anionen, von deren Aufzählung wir hier absehen können), als auch die nichtelektrischen freien Radikale. Die hauptsächlichsten der letzteren wollen wir kurz betrachten.

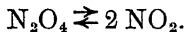
Zu den historischen Beispielen freier anorganischer Radikale, die ungesättigt sind und monomolekular vorkommen, gehören

Kohlenoxyd $\underset{II}{C}O$, mit zweiwertigem Kohlenstoff,

Stickoxyd $\underset{II}{N}O$, mit zweiwertigem Stickstoff; auf ein vermeintliches positives Ion NO^+ sei noch hingewiesen [1]).

Auch Stickoxydul N_2O läßt sich als eine ungesättigte und in Gasform monomolekulare Verbindung hier anreihen.

Es ist vielleicht die Frage zu erwägen, ob nicht alle diese Verbindungen in flüssigem Zustande assoziierte, also teilweise gesättigte Molekeln darstellen, ähnlich wie es in ausgeprägter Weise beim Stickstofftetroxyd vorkommt.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2.$$

Stickstoffdioxyd NO_2 existiert nun in mehreren Zuständen [2]):

---

[1]) Nach Gurcmann (Zeitschr. anorg. Chem. 7, 161) bei der Elektrolyse von Nitrosylschwefelsäure.

[2]) Messungen von Boguski (Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 69), Braun (ebenda 1894, 13, 158) und Pochettino (Atti dell'Accad. dei Lincei Roma 1901, 298, 202), sowie Frankland und Farmer (Journ. Chem Soc. 1901, 79, 1364) haben aber gezeigt, daß Stickstoffdioxyd bei 0° bis 77° eine kaum

1. als ungesättigtes monomolekulares Radikal NO_2,
2. in bimolekularer Form als $(NO_2)_2$,
3. als monomolekulares Anion (Nitrition), z. B. $NaNO_2 \rightleftarrows Na^{\cdot} + NO_2'$,
4. eventuell als monomolekulares Kation[3]), z. B. $HONO_2 \rightleftarrows HO' + NO^{\cdot}_2$,

(5. als Nitrogruppe NO_2 in den Nitrokörpern.)

Cyanradikal. Das Cyan existiert in freiem Zustande nur bimolekular als Dicyan $(CN)_2$; einer Dissoziation nach der Gleichung $(CN)_2 \rightleftarrows 2\,CN$ scheint es bei höherer Temperatur nicht zu unterliegen, doch weisen die Dampfdichten zwischen 100° bis 310°, bzw. 800° Schwankungen auf (Goldschmidt und V. Meyer[4]). Wenn man annimmt, daß gleichzeitig neben einer Dissoziation auch eine Polymerisation (zu Paracyan) bei höheren Temperaturen stattfindet, so könnten die Dampfdichten eine scheinbare Konstanz haben; Dampfdichtemessungen bei niedrigen Drucken und mittleren Temperaturen würden vielleicht ein klareres Bild von den Zuständen des Dicyans geben[5]). Neben der bimeren und polymeren Form kennen wir das Cyan noch als freies monomeres Cyanion CN′ in den Lösungen der Cyanide. (Freies CNO bzw. $(CNO)_2$ ist bisher nicht bekannt, wohl aber das Anion CNO′.)

---

meßbare Eigenleitfähigkeit, $\varkappa < 0{,}2 \cdot 10^{-7}$, besitzt und bis hinauf zu 1200° gemessen, einen vollkommenen Isolator darstellt. Anorganische Salze vermag es nicht zu lösen und gelöste Elektrolyte (starke Säuren) dissoziiert es nicht. Auch H. Wieland (Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 1098) konnte bestätigen, daß Stickstoffdioxyd „weder im Gaszustand, noch in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, auch nur die geringste elektrische Leitfähigkeit zeigt...“

[3]) Vgl. Sv. Arrhenius, Theories of Solutions 1912, 15. Siehe auch G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 1916, **38**, 771; Cherbuliez, Helv. Chim. Acta 1923, 281.

[4]) Goldschmidt und V. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 1882, **15**, 1161.

[5]) Nach Amagat (Compt. rend. 1869, **68**, 1170) wird Cyangas bei etwa 100° von Quecksilber in merklicher, mit dem Druck zunehmender Menge gelöst. Tritt dabei nicht, wie bei der Bildung der festen Lösungen von Wasserstoff in Palladium usw., eine Aufspaltung in die freien Radikale CN ein?

Dem Cyan ähnlich verhält sich das Rhodan $(SCN)_2$, das bisher frei nur in bimerer Form, sowie als das monomere Anion SCN' bekannt ist[6]).

Stickstofftetroxyd: $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$.
Farbe der Moleküle: farblos rotbraun.

Nach Deville und Troost[7]) weist Stickstofftetroxyd N_2O_4 ($D_0 = 3{,}18$) folgende Änderungen seiner Dichte mit der Temperatur auf, indem es allmählich zu dem monomolekularen Dioxyd NO_2(Dichte $D_1 = 1{,}59$) zerfällt:

Druck p = 1 Atm.

t =	26,7°	35,4°	39,8°	49,6°	60,2°	70,0°	80,6°	
$D_{gef.}$ =	2,65	2,53	2,46	2,27	2,08	1,92	1,80	
100 α =	19,96	25,65	29,23	40,04	52,8	65,6	76,6	84,8 %
$\frac{d\alpha}{dt}$ =		0,65	0,81	1,10	1,21	1,30	1,04	0,88 %

t =	90,0°	100,1°	111,3°	121,5°	135,0°	154,0°	183,2°
$D_{gef.}$ =	1,72	1,68	1,65	1,62	1,60	1,58	1,57
100 α =	84,8	89,2	92,7	96,2	98,7	100	100 %
$\frac{d\alpha}{dt}$ =	[illegible]	0,44	0,31	0,35	0,18	—	— %

Der Dissoziationsgrad α ergibt sich nach der Gleichung $\alpha = \frac{D_0 - D_{gef.}}{(n-1)\,D_{gef.}}$, worin n = 2 (Anzahl der Spaltmolekeln) ist.

Mit $\frac{d\alpha}{dt}$ ist der mittlere Zuwachs der Dissoziation in Prozenten wiedergegeben.

Die Druckwirkung bei konstanter Temperatur ist aus den Messungen von E. und L. Natanson[8]) ersichtlich:

t = 49,7° = konst.

p =	0 mm	26,80	93,75	182,69	261,37	497,75 mm
$D_{gef.}$ =	(1,59ber.)	1,663	1,788	1,894	1,963	2,144
100 α =	100	93,0	78,9	69,0	63,0	49,3 %

[6]) Söderbeck, Lieb. Ann. Chem. 1919, **419**, 217; N. Bjerrum und A. Kirschner, Chem. Zentralbl. 1920, **I**, 415.

[7]) Compt. rend. 1867, **64**, 237.

[8]) Wied. Ann. Phys. 1885, **24**, 454; 1886, **27**, 606.

Der Dissoziationsgrad α ändert sich also mit der Temperatur und dem Druck, und zwar wächst er mit zunehmender Temperatur und sinkt infolge von Druckvermehrung.

Während die Formulierung des Stickstofftetroxyds als einer bimeren Verbindung $(NO_2)_2$, die in das monomere Dioxyd dissoziiert, seinerzeit keinen besonderen Widerstand fand, boten die Halogenide des Aluminiums und Eisens ein Streitobjekt dar, das seit 1857, durch drei Jahrzehnte, Theoretiker und Experimentatoren beschäftigte und ums Jahr 1890 dahin entschieden wurde, daß beide Metalle dreiwertig seien und daher die normalen Halogenide $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlJ_3, bzw. $FeCl_3$ bildeten. Die wiederholt bestätigte Beobachtung, daß die Dampfdichten aller dieser Körper bei Temperaturen unterhalb 800° bis 700° auf ein höheres Molekulargewicht hinweisen, glaubte man damit außer Kraft zu setzen, daß man sagte, die Molekeln seien noch nicht vollkommen vergast gewesen. (Vgl. nachher S. 267 ff.)

I. Dissoziation von N_2O_4, $(AlX_3)_2$, $(FeX_3)_2$ in Lösungsmitteln.

Stickstofftetroxyd, bzw. -dioxyd = N_2O_4 (farblose Kristalle $\rightleftarrows$ 2 NO_2 rotbrauner Dampf). Stickstofftetroxyd kann als Prototyp für alle Dissoziations- und Polymerisationsgleichgewichte derartiger Radikale gelten, welche aus (farblosen) dimolekularen Formen in (gefärbte) monomolekulare übergehen. Auch in seinem Bandenspektrum ähnelt es den Triarylmethylen (Wieland).

W. Ramsay[1]) ermittelte das Mol.-Gew. nach der kryoskopischen Methode in Eisessig; bei c = 0,92 bis 9 Proz. ergab sich $M_{gef.} = 92 - 90 - 95{,}9$, $M_{theor.} = 92 = N_2O_4$. (W. Ramsay und S. Young haben auch die Isochoren des Stickstofftetroxyds zwischen den Temperaturen t = —12,6 bis 151,4° ermittelt.) In Chloroform-

[1]) W. Ramsay, Zeitschr. phys. Chem. 1889, 3, 66; Ramsay und Young, Ebenda 1889, 3, 58.

lösungen fand J. T. Cundall[2]) mittels eines kolorimetrischen Verfahrens, daß N_2O_4 um so mehr in NO_2 dissoziiert ist, je verdünnter die Lösungen sind, und je höher die Temperatur ist (V = Verdünnung):

t = 0°.		t = 8,2°.	
V (1 Mol. in l)	relative Dissoz.	V	relative Dissoz.
4,28	5,1	4,4	8,7
2,06	3,25	2,47	6,5
1,16	2,99	1,28	4,5
0,82	2,64	1,03	4,4
0,62	2,44	0,62	3,8
0,47	1,97		

Den Einfluß der Natur des Lösungsmittels veranschaulichen folgende Messungsergebnisse Cundalls[3]):

Lösungsmittel	Prozentige Dissoziation bei t = 10°	20°	30°
1. Chloroform $CHCl_3$	7,7	14,5	26,2
2. Methylenchlorid CH_2Cl_2	6,2	12,0	22,7
3. Kohlenstofftetrachlorid CCl_4	9,9	17,5	30,5
4. Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	4,2	8,7	15,0
5. Äthylidenchlorid	6,9	12,8	23,2
6. Benzol C_6H_6	4,6	9,2	17,0
7. Monochlorbenzol C_6H_5Cl	6,5	12,0	21,2
8. Monobrombenzol C_6H_5Br	6,7	11,7	20,0
9. Bromoform $CHBr_3$	5,0	11,0	21,0
10. Äthylbromid C_2H_5Br	7,0	13,5	24,5
11. Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$	7,8	12,5	20,3
12. Siliciumchlorid $SiCl_4$	15,7	26,0	52,0
13. Schwefelkohlenstoff CS_2	12,2	22,5	38,3
14. Essigsäure CH_3COOH	2,3	4,6	8,5

Einer Nachprüfung bedürfen noch die Chloroxyde.

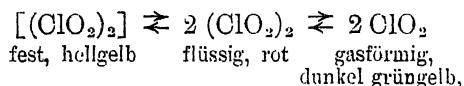
Als ein ungesättigtes freies Radikal wäre z. B. das Chlordioxyd ClO_2 aufzufassen. Es erinnert in mancher Hinsicht an NO_2, bzw. N_2O_4, z. B.:

---

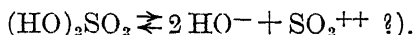
[2]) Cundall, Journ. Chem. Soc. 1891, 1076; vgl. dazu W. Ostwald, Ebenda 1892, 242.

[3]) Cundall, Journ. Chem. Soc. 1895, 794; vgl. W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 1896, **19**, 174.

In fester Form (bei etwa —78°) bildet es orangegelbe Kristalle, in Eis-Kochsalzmischung eine lebhaft rote Flüssigkeit; bei —18° löst es sich in Schwefelsäure unter Gelbfärbung, beim Erwärmen wird die Lösung rot. Auf Grund dieser Farbänderungen kann, in Anlehnung an die analogen Farbänderungen bei Stickstofftetroxyd, die Möglichkeit folgender Gleichgewichtszustände nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden:

$$\underset{\text{fest, hellgelb}}{[(ClO_2)_2]} \rightleftarrows \underset{\text{flüssig, rot}}{2\,(ClO_2)_2} \rightleftarrows \underset{\text{gasförmig, dunkel grüngelb,}}{2\,ClO_2}$$

Außerdem existiert noch das farblose Chlorition ClO'_2 (z B. in $KClO_2$).

Schwefeldioxyd SO_2 (vielleicht in flüssigem Zustande S_2O_4?); außerdem noch als Hydrosulfition S_2O_4'' in den Salzen $M_2S_2O_4$. (Vielleicht kann die Schwefelsäure auch noch SO_2-Kationen geben:

$$(HO)_2SO_2 \rightleftarrows 2\,HO^- + SO_2^{++}\ ?).$$

Schwefeltrioxyd SO_3, kommt in bimerer Form als $(SO_3)_2$ vor, jedoch in ungesättigter Form als Sulfition SO_3'' in den Salzen M_2SO_3.

Formal können alle ein- und zweiwertigen Metalle, deren Molekeln einatomig gefunden worden sind, z. B. K, Na, Hg, Zn, Cd, als monomolekulare freie ungesättigte elementare Radikale behandelt werden, neben denen noch die Kationen dieser Metalle existieren, z. B. $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$. —

Zeitweilig sind dann noch nachstehende Oxyde seltener Metalle, infolge der Schwierigkeit ihrer Reduktion, als die freien Metalle selbst angesehen worden; wir können diese Oxyde aber auch als polymere Formen der (freien) Radikale betrachten:

Vanadinoxydul VO, bzw. (VO)x, metallisch, erst von Roscoe (1867 ff.) als eine Sauerstoffverbindung erkannt, — in Lösung als elektrisches Radikal, bzw. Kation Vanadyl $VO^{\cdot}$ bekannt.

Nioboxydul $(NbO)x$, metallisch (von Roscoe als Metall angenommen); Kation $NbO^{\cdots}$ in den Salzen $(NbO)X_3$.

Urandioxyd $(UO_2)x$, eisengrau, für reines Uran gehalten, erst von Cl. Zimmermann (1882 f.) widerlegt; außerdem als Kation $UO_2^{\cdot\cdot}$ in den Uranylsalzen $(UO_2)X_2$ bekannt.

Anhang. Zu den historischen Beispielen der Molekulardisgregation im Dampfzustande gehören neben Stickstofftetroxyd N_2O_4 und Essigsäure $(CH_3COOH)x$ auch die Chloride (bzw. Halogenide) des Aluminiums und Eisens $(AlCl_3)_2$ und $(FeCl_3)_2$. Auch in der Lösung weisen diese Halogenide dasselbe bewegliche Dissoziationsgleichgewicht auf wie N_2O_4 oder die Triarylmethyle $[(Ar)_3C]_2$. Die nachstehenden Daten sollen dieses Verhalten veranschaulichen (s. S. 268).

Im allgemeinen ist das Bild das gleiche, ob wir nun das bimolekulare Stickstofftetroxyd N_2O_4 oder die sog. assoziierten Molekeln von $(FeCl_3)_2$, $(AlCl_3)_2$, oder die Essigsäuremolekeln[4] $(CH_3COOH)x$ betrachten: in allen Fällen begünstigt zunehmende Temperatur oder abnehmender Druck die Dissoziation (Depolymerisation), während umgekehrt zunehmender Druck oder niedrige Temperatur die Bildung und das Fortbestehen der polymeren (assoziierten) Molekeln befördern. Neue Beweise für die polymere Natur der genannten Halogenide wurden durch die osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung erbracht. (Siehe umstehende Tabelle).

Je größer die dissoziierende Kraft (bzw. Dielektrizitätskonstante ε) des Mediums ist, um so weiter ist die Depolymerisation vorgeschritten; zunehmende Verdünnung der Lösung erhöht ebenfalls die Aufspaltung der Molekeln.

---

[4]) Die vollkommene Analogie zwischen N_2O_4 und Essigsäure $(C_2H_4O_2)_2$ betreffs ihrer Dampfdichte hebt auch W. Ramsay (Zeitschr. physik. Chem. 1889, **3**, 68) hervor.

Gefundene Dampfdichte $d_{gef.}$ bei den Temperaturen t:

$(AlCl_3)_2$	t = 350°	440°	758°	835°	943°	1117°	$AlCl_3$
Theor. Dichte D = 9,20, Mol.-Gew. 266,3	$d_{gef.}$ 9,35 Deville und Troost, Compt. rend. 1857, 45, 821	7.79	4,80	4,54	4,56	4,27	$d_{theor.}$ = 4,60
		Nilson und Pettersson, Zeitschr. physik. Chem. 1887, 1, 463; 1889, 4, 206.					

Gefundene Dampfdichte bei t°:

$(FeCl_3)_2$	440°	448°	518°	606°	750°	1050°	1300°	$FeCl_3$
Theor. D = 11,19	11,39 (Dev. und Troost) 11,14 V. Meyer und C. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 1199	10,5—10,7	9,57	8,38	5,4—5,53	4,92—5,31	5,0—5,36	Theor. d = 5,6
		V. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 1888, 21, 687.						

Aluminiumhalogenide in Lösung.

Aluminiumchlorid: $Al_2Cl_6 \rightleftarrows 2\,AlCl_3$ — Mol.-Gew.: 267 — 133,5 | Aluminiumbromid: $Al_2Br_6 \rightleftarrows 2\,AlBr_3$ — 533,8 — 266,9

Lösungsmittel	Schwefelkohlenstoff CS_2[5]		Brom[6] Br_2	Sulfurylchlorid[7] SO_2Cl_2	Pyridin[8] C_5H_5N	Nitrobenzol[5] $C_6H_5NO_2$	
Diel.-Konst. ε	2,6		3,2—4	8,5—9	12,4	36,5	
Gelöstes Salz	$(AlCl_3)x$	$(AlBr_3)x$	$(AlBr_3)x$	$(AlCl_3)x$	$(AlCl_3)x$	$(AlCl_3)x$	$(AlBr_3)x$
Konzentration	2,05—5,0	1,5—10,9	2,7—11,5	0,86—3,64	0,71—2,32	0,96—4,52	8,22—15,91
gefund. Mol.-Gew. M	284—270	539—540	531—584	175—184	125,9—128	130—131	275—277
Polymeriegrad x	2	2	$\lessgtr 2$	1,5	1	1	1

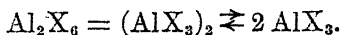
[5]) E. P. Kohler, Amer. Chem. Journ. 1900, **24**, 392, 389, 395.

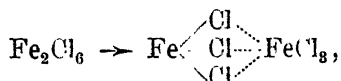
[6]) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 1903, **46**, 863, s. a. 1906 **51**, 97; in Äther war M = 137—189, doch ist hier eine chemische Wirkung nicht ausgeschlossen. W. Finkelstein, Ztschr. physik. Chem. 1923, **105**, 15 fand in Brom Al_2Br_6.

[7]) Beckmann, Z. anorg. Chem. 1912, **77**, 100.

[8]) A. Werner, Z. anorg. Chem. 1897, **15**, 24.

Hiernach sind Aluminiumchlorid bzw. -bromid (und -jodid) zu denjenigen Stoffen zu zählen, welche auch in Lösung in polymeren Molekeln existieren[9]). Sie gehorchen daher derselben Gleichgewichtsreaktion wie Stickstofftetroxyd:

$$Al_2X_6 = (AlX_3)_2 \rightleftarrows 2\,AlX_3.$$

Hält man an der konstanten Drei-Wertigkeit des Aluminiums und Ferriatoms fest, so bietet die Existenz der Doppelmolekeln $(AlCl_3)_2$ bzw. $(FeCl_3)_2$ eine unerwünschte Anomalie dar. Nimmt man die Wernersche Koordinationslehre zu Hilfe, so lassen sich aber beide Doppelmolekeln folgendermaßen formulieren:

$$Fe_2Cl_6 \rightarrow Fe \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} FeCl_3,$$

oder $[FeCl_3(Cl_3)]'''Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, ähnlich $Al_2Cl_6 \rightarrow [AlCl_6]'''Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Hiernach liegt eine Autokomplexsalzbildung vor, ähnlich wie im Kryolith $[AlF_6]'''Na^{\cdot}_3$. Dann könnten wir aber für das als ein Salz formulierte geschmolzene Aluminiumchlorid eine erhebliche Eigenleitfähigkeit fordern. Dieses wird jedoch durch die Messungen nicht bestätigt: bei 230° beträgt die spezif. Leitfähigkeit $\varkappa$ der geschmolzenen Halogenide[10])

$$AlCl_3 : \varkappa = 09 \times 10^{-6},\quad AlBr_3 : \varkappa = 0{,}15 \times 10^{-6}$$
$$AlJ_3 : \varkappa = 4{,}1 \times 10^{-6},$$

ist also von der Größenordnung des reinen Wassers.

Auf Grund der geringen Eigenleitfähigkeit müssen wir die geschmolzenen Aluminiumhalogenide als Nichtelektrolyte $[AlX_3^{\bullet}]_2$ ansprechen. Die Aluminiumalkyle $[Al(CH_3)_3]_2$ entsprechen dann dem gleichen Typus von Nichtelektrolyten.

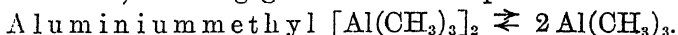
---

[9]) Aus dem Verhalten der Molekularvolumina von Aluminiumchlorid und -bromid gegenüber der von W. Biltz aufgestellten Linearbeziehung schließt dieser Forscher (Zeitschr. physik. Chem. 1922, **100**, 64) auch auf Polymerien in festem Zustande.

[10]) W. Biltz und A. Voigt, Zeitschr. anorg. Chem. 1923, **126**, 51.

Umgekehrt kann man aus dem Verhalten dieser Körper auf den ungesättigten Charakter des dreiwertigen Aluminiums schließen und an eine Vierwertigkeit desselben denken. Es sei nur an die große Bindungsfähigkeit des wasserfreien Aluminiumchlorids mit Wasser, Ammoniak, aromatischen Kohlenwasserstoffen usw. erinnert.

Der ungesättigte Charakter des dreiwertigen Aluminiums kann auch an den Aluminiumalkylen $(AlR_3)_2$ beobachtet werden, welche gegen Luft sehr empfindlich sind.

Aluminiummethyl $[Al(CH_3)_3]_2 \rightleftarrows 2\,Al(CH_3)_3$.

Odling und Buckton[11]) fanden für die bei 130° siedende Verbindung folgende Dampfdichten D_t:

	$t = 130°$	160—163°	220—240°
	gef. $D_t = 4{,}36,\ 4{,}40$	3,9, 4,1	2,81, 2,80
Theor. D für $[Al(CH_3)_3]_2 = 4{,}98$			für $Al(CH_3)_3 = 2{,}49$.

Roux und Louise[12]) bestätigten im allgemeinen diese Resultate. F. Quincke[13]) fand bei 140° die Dampfdichte des Aluminiummethyls D = 3,92, also nahezu wie Odling und Buckton, und schloß hieraus „gegen jede Existenz" der Doppelmolekeln $Al_2(CH_3)_6$. In Äthylenbromid als kryoskopischem Solvens hatten Roux und Louise[14]) anstatt der theoretischen Konstante K = 118 mit Aluminiumäthyl die Konstante K = 116 erhalten, wenn die verdoppelte Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ angenommen wird.

Formal liegen also die Verhältnisse hier ganz ähnlich wie bei den freien (ungesättigten) Radikalen, z. B. den sog. „Methylen" $[(R)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(R)_3C$.

Bemerkenswert ist es, daß das dreiwertige Bor nicht BH_3 als einfachstes Hydrid, sondern dessen Bimeres B_2H_6 gibt, das aber nicht in das Monomere BH_3 dissoziiert, und daß andererseits nur die monomeren Formen $B(CH_3)_3$ und

---

11) Lieb. Ann. Chem. 1865, Suppl. **4**, 112.
12) Compt. rend. 1888, **106**, 602, s. a. 73.
13) Zeitschr. physik. Chem. 1889, **3**, 164.
14) Compt. rend. 1888, **107**, 600.

$B(C_2H_5)_3$ existieren, die wiederum keinerlei Neigung zur Polymerisation zeigen [15]).

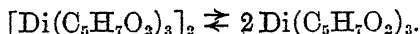
II. Seltene Erden.

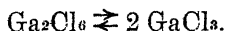
Daß das Verhalten der Aluminiumhalogenide AlX_3 auch bei den dreiwertigen Elementen aus der Gruppe der seltenen Erden sich wiederfindet, soll durch folgende Beispiele belegt werden:

$LaCl_3 \cdot 2\,C_2H_5OH$ in Alkohol [1]),

Theor. M = 336,5, gef. M = 360—394, demnach deutliche Polymerie schon in Alkohol.

Didymacetylaceton $Di(C_5H_7O_2)_3 = 439$, in Tetrachlorkohlenstoff gefunden $M = 690 - 864$, demnach ist der Polymeriegrad $x = 1{,}6—2$; die Verbindung ist nahezu bimer und unterliegt der Dissoziationsgleichung

$$[Di(C_5H_7O_2)_3]_2 \rightleftarrows 2\,Di(C_5H_7O_2)_3.$$

Galliumchlorid, Siedepunkt 215 bis 220°.

$$Ga_2Cl_6 \rightleftarrows 2\,GaCl_3.$$

Dichte		D = 12,2	D = 6,1			
Temperatur	237—273°	273°	307°	357°	440°	447°
Dichte $D_{gef.}$	= 12,2 [2])	11,9 [3])	10,6 [2])	10,0 [3])	7,8 [2])	7,8 [3])

VII. Teil.

Freie Radikale als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.

I. Chemische Reaktionen als Folge von vorherigen Additionsvorgängen (Molekülverbindungen).

Die Vorstellungen, welche uns bei der Deutung der chemischen Reaktionen leiten und den „Mechanismus" der

---

[15]) A. Stock und E. Kuß, Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 798.

[1]) W. Biltz, Lieb. Ann. Chem. 1904, **331**, 348.

[2]) Friedel und Crafts, Compt. rend. 1888, **107**, 306.

[3]) Lecoq de Boisbaudran (1880) folgerte aus den Versuchen, daß bei niedrigen Temperaturen und höheren Drucken die Molekel bimer, Ga_2Cl_6, dagegen bei höheren Temperaturen und beim verminderten Druck in $GaCl_3$ dissoziiert ist.

letzteren erhellen sollen, lassen sich auf folgende Grundtypen zurückführen:

A. Während des Austausches existieren die Radikale bzw. Atome wirklich frei; diese Vorstellung hat durch Williamson[1]) (1851) ihre Begründung erfahren und durch Gerhardts[2]) Theorie schematisch in der doppelten Umsetzung ihren Ausdruck gefunden. Gerhardt war bestrebt, alle Arten von Reaktionen auf die doppelte Zersetzung, die er typische Reaktion (réaction type) nannte, zurückzuführen. Sein „Unitarsystem" bestand in der konsequenten Durchführung der Lehre von der chemischen Molekel, sowie in der Verwertung des neuen Begriffes von den Radikalen. Während Dumas annahm, daß die Elemente organischer Verbindungen nicht nur durch andere Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Gruppen, die dann den Elementen vergleichbar sind, substituiert werden können, lehrte Gerhardt, daß die Substitution einfacher Atome nicht durch zusammengesetzte, für sich bestehende Stoffe, sondern vielmehr durch Reste derselben vollführt werde, daß also bei der Wechselwirkung zweier Körper gewisse einfache Bestandteile aus beiden sich ausscheiden und miteinander in Verbindung treten, ebenso aber auch die zusammengesetzten Reste der beiden reagierenden Stoffe sich miteinander verbinden. Diese Reaktionen hießen dann Substitution durch Reste, und die Anschauungsweise Gerhardts wurde Theorie der Reste oder Radikale genannt.

Etwa ein halbes Jahrhundert später hat J. H. Nef[3]) die äußersten Konsequenzen aus den Gerhardtschen Anschauungen von den Doppelzersetzungen gezogen und ganz allgemein bei den chemischen Reaktionen vorausgehende

---

[1]) Williamson, Lieb. Ann. Chem. 1851, **77**, 45.

[2]) Gerhardt, Introduction, sowie Traité de chimie organique.

[3]) Nef, Lieb. Ann. Chem. 1892, **270**, 268; 1894, **280**, 291; 1895, **287**, 265; 1897, **298**, 202; 1899, **308**, 264; 1899, **309**, 126; 1899, **310**, 316; 1901, **318**, 137.

Dissoziationen der reagierenden Stoffe wahrscheinlich zu machen versucht.

B. Dem Austausch geht eine Additionsreaktion voraus, indem die Molekeln zweier verschiedener und reaktionsfähiger Verbindungen sich zuerst aneinanderlagern. eine Molekülverbindung liefern, aus welcher dann durch inneren Ausgleich ein labiles System geschaffen wird, infolgedessen eine Neubildung von Molekeln durch Spaltung erfolgt, der primäre Vorgang besteht in einer intermolekularen Additionsreaktion, der sekundäre in der darauf einsetzenden intramolekularen Dissoziation der umgebildeten Molekularverbindung, — eine Anschauung, die ebenfalls seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts besteht. Diese Anschauung ist wohl von A. Kekulé [4]) ausgegangen.

Kekulé (l. c.) äußert sich folgendermaßen: „Wenn zwei Moleküle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann, daß Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschiedenen Molekülen angehört haben. Deshalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung geteilt sich aneinander gelagert hatte, jetzt, indem Teilung nach anderer Richtung stattfindet:

vor	während	nach
a | b	a b	a b
a_1 | b_1	a_1 b_1	a_1 b_1

Vergleicht man dann das Produkt mit dem Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefaßt werden.“ In der Fußnote hierzu sagt er: „Man kann sich denken, daß dabei während der Annäherung der Moleküle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Teil der Verwandschaftskraft durch die Atome des anderen Moleküls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang ver-

[4]) Kekulé, Lieb. Ann. Chem. 1858, 106, 129, 140.

lieren und die neugebildeten Moleküle sich trennen. Bei dieser Annahme gibt die Auffassung eine gewisse Vorstellung von dem Vorgang bei Massenwirkung und Katalyse" (S. 141).

Sie hat in J. H. van't Hoff[5]) einen Vertreter gefunden, und auch ein Emil Fischer[6]) hat ihr das Wort geredet (bei der Erklärung der Waldenschen Umkehrung). Um noch einige andere klangvolle Namen aus der Zahl der Vertreter dieser Additionstheorie im Sinne Kekulés zu nennen, sei verwiesen auf Wurtz[7]) (Entdeckung des Aldols), Claisen[8]) (Bildungsmodus des Acetessigesters), Michael[9]) (Anwendungen der Additionstheorie), J. Wislicenus[10]) (stereochemische Umlagerungen).

Beispiele. Nur einige wenige Beispiele zur Veranschaulichung der Bildung derartiger Molekülverbindungen als der Vorstufe für nachherige chemische Reaktionen seien aus neuerer Zeit noch angeführt. Jul. Schmidlin und Rud. Lang[11]) haben mit Aceton (bzw. Cyklohexanon) als der einen, mit Phenolen als der andern Komponente, durch die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme die Bildung von Molekularverbindungen als der ersten Reaktionsstufe bei Kondensationen, nachweisen können.

G. Stadnikoff[12]) läßt für die Entstehung und die Umwandlung von Derivaten der Amino-, Imino- und Nitrilosäuren eine intermediäre Bildung von Verbindungen des Ammoniumtypus die Vorstufe sein; ähnliches macht er auch wahrscheinlich für die Sauerstoffverbindungen bei

---

[5]) J. H. van't Hoff, Ansichten über organische Chemie I, 225, 244.

[6]) E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 1907, **40**, 496.

[7]) Wurtz, Compt. rend. 1872, **74**, 1361.

[8]) Claisen, Ber. d. chem. Ges. 1888, **21**, 1154.

[9]) Michael, Journ. prakt. Chem. 1899, **60**, 471; s. a. 1888, **37**, 479; 1903, **68**, 487.

[10]) J. Wislicenus, Abhandl. d. Mathem. Kl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1887, **14**.

[11]) Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 2806.

[12]) Ber. d. chem. Ges. 1908, **41**, 4365; 1911, **44**, 38, 1157; 1913, **46**, 2496.

ihrer Umsetzung mit anderen Stoffen, indem dabei primär Oxoniumverbindungen sich bilden. Er stützte die Ansicht von W. Tschelinzew[13]), welcher dem Äther bei der Grignardschen Reaktion die Funktionen eines Katalysators beimißt, da er nachweist, daß wirklich Oxoniumverbindungen $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>\!O\!<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{Hal}$ als Zwischenprodukte sich bilden.

Aromatische Ketone geben mit Salpetersäure Additionsverbindungen[14]), z. B. $(C_6H_5CO \cdot COC_6H_5)HNO_3$, oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>\!CO \cdot HNO_3$. Sie werden als die erste Reaktionsstufe bei der Nitrierung der Ketone aufgefaßt[15]).

Für die Friedel-Crafts-Gustavsonsche Reaktion hat der letztere Forscher nachgewiesen, daß als erstes Reaktionsprodukt zwischen Benzol und Aluminiumchlorid die Molekülverbindung (?) $AlCl_3 \cdot 3\,C_6H_6$ ist, welche durch Wasser leicht zerlegt wird. Meisenheimer[16]) nimmt seinerseits die Bildung komplexer Verbindungen des Aluminiums mit der Koordinationszahl 4 an.

Auch die Wurtzsche Reaktion, z. B. die Synthese des Äthans aus Natrium und Brommethan, wird auf die Bildung einer reaktionsfähigen, komplexen Natriumverbindung zurückgeführt[17]). Nach Schlubach und E. C. Goes[18]) verläuft die Wurtz-Fittigsche Synthese über die Natriumalkyle. Erinnert sei auch an die Deutung der Grignardschen Reaktion durch J. Meisenheimer und Joh. Casper[19]), indem die organischen Magnesiumverbindungen

---

[13]) Ber. d. chem. Ges. 1904, **37**, 3534.

[14]) Reddelien, Journ. prakt. Chem. (2) 1915, **91**, 213.

[15]) P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 1922, S. 72.

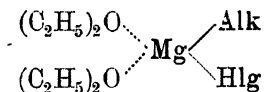
[16]) Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 1665. S. a. Schleicher, Journ. prakt. Chem. (2) 1923, **105**, 355.

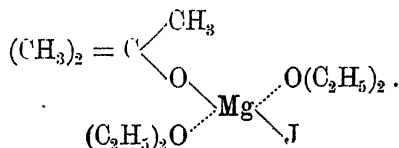
[17]) Acree, Amer. Chem. Journ. 1903, **29**, 588; auch H. Wieland, Ber. d. chem. Ges. 1915, **48**, 1099.

[18]) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2889.

[19]) Ber. d. chem. Ges. 1921, **54**, 1655.

als Komplexverbindungen, mit Mg als Zentralatom mit der Koordinationszahl 4, aufgefaßt werden:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2O\cdots \\ (C_2H_5)_2O\cdots\end{matrix} Mg \begin{matrix}Alk \\ Hlg\end{matrix}$$

Die beiden Äthermolekeln sind durch Nebenvalenzen an das Magnesium gebunden. Wirkt nun auf eine solche Komplexverbindung (z. B. Methyl-Magnesium-jodid) etwa ein Keton $(CH_3)_2CO$ ein, so verdrängt diese dem Äther an Reaktionsenergie überlegene Substanz zunächst eine Äther-Molekel unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix}(CH_3)_2CO\cdots \\ (C_2H_5)_2O\cdots\end{matrix} Mg \begin{matrix}CH_3 \\ J\end{matrix}$, welche durch Verschiebung der Bindungen übergeht in

$$(CH_3)_2 = C \begin{matrix}CH_3 \\ O\end{matrix} \quad \begin{matrix}O \\ (C_2H_5)_2O\cdots\end{matrix} Mg \begin{matrix}\cdots O(C_2H_5)_2 \\ J\end{matrix} .$$

Durch nachherige Hydrolyse entstehen dann die bekannten Reaktionsprodukte.

Bei der Synthese von 2,5-Diphenyl-chinon aus Chinon und Benzol mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid nehmen R. Pummerer und E. Prell[20]) an, daß als Vorstufe der Reaktion die Bildung einer gemischten Anlagerungsverbindung aus $AlCl_3$, Benzol und Chinon Platz greift.

Aus der jüngsten Zeit führen wir noch eine maßgebende Meinung an, indem wir H. Wieland zitieren[21]):

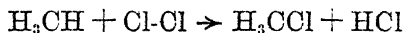
„Alle Umsetzungen organischer Stoffe, die sich zwischen zwei Komponenten abspielen, verlaufen zweifellos auf dem Wege der gegenseitigen Addition... Wir wählen als Beispiel (bei den formal gesättigten Verbindungen) die Reaktion Methan-Chlor.

---

[20]) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 3105.

[21]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1922, **41**, 576.

Das Prinzip des doppelten Austausches nach

$$H_3CH + Cl\text{-}Cl \rightarrow H_3CCl + HCl$$

bringt zwar das Resultat, nicht aber den Verlauf der Reaktion zum Ausdruck. Wir müssen, in Anlehnung an die Vorstellungen Kekulés über die Bildung primärer Molekülverbindungen, annehmen, daß die erste Phase des Prozesses in der Zusammenlagerung von Methan und Chlor besteht. Die beiden Moleküle sind trotz ihrer formalen Absättigung von einem Kraftfeld umgeben, in das sie beim gegenseitigen Zusammenstoß geraten. So gelangt das Chlormolekül in den Affinitätsbereich des Kohlenstoffatoms. Im Bezirk der molekularen Kräfte vollzieht sich unter Energieabfall die Umwandlung in das stabile System Methylchlorid + HCl." —

Eine ähnliche extreme Anschauung vertritt auch A. Hantzsch[22]), wenn er ganz allgemein „Addition, nicht Ionisation als Vorstufe von Reaktionen zwischen Nichtelektrolyten" gelten läßt: durch die „Vorverbindungen" werden die Bindungen gelockert und dadurch sekundär die Umwandlung in die anders gruppierten Reste ermöglicht.

Beim Studium der Racemisierungserscheinungen von Isobornylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln (unter der Mitwirkung von Katalysatoren) konnten Meerwein[23]) und Montfort die Bildung von Molekularverbindungen als eine Zeitreaktion nachweisen, z. B. zwischen $SbCl_5$ (Katalysator) und Chlorbenzol als Solvens, oder Kresol (als Katalysator) und Benzonitril, Acetonitril und Anisol als Lösungsmitteln.

H. Meerwein und K. v. Emster[24]) konnten es wahrscheinlich machen, daß bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornyl- bzw. Bornylchlorid die Komplexbildung (mit Phenol, Schwefeldioxyd, zum

---

[22]) Z. f. Elektroch. 1923, **29**, 243.
[23]) Lieb. Ann. 1923, **435**, 209 ff.
[24]) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2509.

Teil auch mit Anisol) eine wesentliche Rolle spielt, bzw. die Ionisation des ersteren vergrößert.

Diese primäre Bildung von mehr oder weniger stabilen Additionsverbindungen liegt auch den theoretischen Anschauungen auf anderen Gebieten der Chemie zugrunde. So tritt sie uns entgegen in der Auffassung des Lösungsvorganges überhaupt, wie sie z. B. von Mendelejeff (seit 1865) vertreten wurde; nach ihm ist „... die Lösung eine bestimmte Verbindung mit Wasser, die im Dissoziationszustande sich befindet". Also vorherige Bildung von Molekülverbindungen und diese im Gleichgewichtszustande mit ihren Dissoziationsprodukten. So findet sie sich vielfach in den Deutungen der Katalyse bzw. der Wirkung des Katalysators, wenn z. B. Sabatier die Wirkung des Nickels bei der Wasserstoffanlagerung auf vorherige Bindung des Wasserstoffs durch Ni und nachherige Abspaltung zurückführt[25]). Sie treffen wir auch in der modernen Elektrochemie an, wenn die Beförderung der Ionenabspaltung an die vorherige Bildung von Additionsprodukten (Hydraten, Solvaten, Komplexen usw.) geknüpft wird. Wir nennen nur einige Namen, die mit dem Ausbau dieser Anschauungen verknüpft sind: Ciamician und W. Ostwald (1890), A. Werner, Abegg und Bodländer, Hantzsch, G. v. Hevesy, bis herab auf die Ausführungen von K. Fajans (1920/21).

II. Chemische Reaktionen als Folge vorheriger Dissoziationsvorgänge (Radikale als Zwischenstufen).

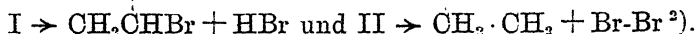
Eine Dissoziation der organischen Stoffe auch bei niederer Temperatur, z. B. von Äthylschwefelsäure, Diäthylsulfat, unter Abscheidung von Äthyliden, das sich evtl. in Äthylen umlagert, nahm J. H. Nef[1]) an. Ebenso soll Äthylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$ in alkoholischer Lösung (bei

---

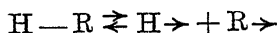
[25]) Über Nickelwasserstoff NiH_2 vgl. W. Schlenk und Th. Weichselfelder, ib. 1923, **56**, 2230.

[1]) Lieb. Ann. Chem. 1901, **318**, 1.

höherer Temperatur) fortwährend in zwei Richtungen dissoziieren:

$$I \rightarrow CH_2\dot{C}HBr + HBr \text{ und } II \rightarrow \dot{C}H_2 \cdot CH_2 + Br\text{-}Br$$ [2]).

Die Halogenalkyle sollten hiernach zuerst Halogenwasserstoff abspalten und stark ungesättigte Radikale hinterlassen, wie Methylen $CH_2<$, Äthyliden $CH_3CH<$ usw.; auch Kohlenwasserstoffe unterliegen hiernach einer solchen Dissoziation, z. B. $CH_4 \rightleftarrows CH_3\text{-} + H$, bzw. $CH_2< + 2H$. Die gebildeten (ungesättigten) freien Radikale geben nun mit anderen Molekeln Anlagerungsprodukte und führen zu anormalen Reaktionsvorgängen [3]).

Unlängst haben H. Meyer und A. Hofmann [4]) diese Zerfallshypothese ganz allgemein behandelt in ihrer Abhandlung „Über die Dissoziation als allgemeine Erscheinung bei Kohlenwasserstoffverbindungen". Hiernach tritt bei Energiesteigerungen durch Wärmezufuhr, Licht, elektrische Schwingungen, radioaktive Strahlungen ein Zerfall nach dem Schema

$$H - R \rightleftarrows H\rightarrow + R\rightarrow$$

ein, und besonders die Kohlenwasserstoffe zerfallen auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch im allgemeinen mit unmerklicher Geschwindigkeit. Durch eine kritische Sichtung der in der Literatur zerstreuten Angaben finden die Autoren eine Bestätigung ihrer Hypothese, zumal eine Reihe von Reaktionen (Oxydationen, Chlorierung aromatischer Verbindungen mit Seitenketten im Licht bei niedriger Temperatur usw.) dadurch ihre verständliche Erklärung findet.

Nach E. Briner [5]) ist die Dissoziation der Molekeln in Atome als ein allgemeiner Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht zu ziehen.

---

[2]) Lieb. Ann. Chem. **287**, 247.

[3]) S. a. Lieb. Ann. Chem. 1890, **258**, 261 u. ff. Jahrg.; vgl. a. 1907, **357**, 214.

[4]) Monatsh. Chem. 1918, **39**, 107.

[5]) Compt. rend. **155**, 1149; 1913, **157**, 281.

Die Löslichkeit der Gasmolekeln in Metallen vollzieht sich nach Sieverts[6]) unter Aufspaltung zu Atomen, da die Gase (H_2, N_2, O_2) in Metallen atomar sich lösen.

Daß man bei der Deutung der Umsetzungen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen wiederholt zu der Annahme von freiexistierenden organischen Radikalen greifen muß, beweist eine inhaltreiche kritische Untersuchung von W. Wislicenus[7]). Indem er den oft beobachteten Unterschied im Verhalten der Silbersalze (die zu den normalen oder echten Substitutionsprodukten führen) gegenüber den Natriumsalzen (die Alkalisalze geben die anormalen Endprodukte) diskutiert und als einen der wesentlich mitbestimmenden Faktoren die Reaktions-Temperatur hervorhebt, macht er die Annahme, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft: der ersten Phase der Reaktion, der Lockerung oder Ablösung des Metallatoms folgt die zweite Phase, die Fixierung der Alkylgruppe, so schnell, daß zur Umlagerung der tautomeren (freigewordenen) Molekeln keine Zeit ist — die Reaktion ist dann normal. Bei höherer Temperatur treten Hitzeumlagerungen ein, die zu denselben Produkten führen, wie die anormal verlaufenden Umsetzungsvorgänge; die Hitzereaktionen verlaufen stets in der Richtung vom weniger begünstigten Produkt zum beständigeren. Nimmt man an, daß während der Reaktion bewegliche Reste, Molekularbruchstücke, für eine gewisse (kurze) Zeit bestehen, so ist es verständlich, daß im freien Zustande solche Reste der tautomeren Molekeln sehr viel leichter — unter Verlegung der Doppelbindung und der freien Bindungsstelle — sich umlagern können, als wenn, wie z. B. in den fertigen Sauerstoffäthern, zunächst eine Ablösung der Alkylgruppe erfolgen muß. Ist nun bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion größer als diejenige der Fixierung des Alkylrestes,

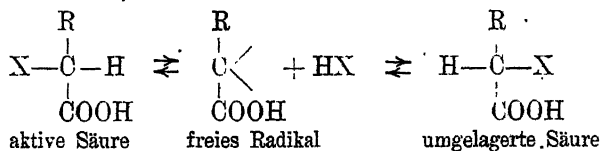
[6]) Ber. d. chem. Ges. 1913, 46, 1238.

[7]) W. Wislicenus, Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 34, S. 257 ff.

so wird die Umlagerung des „sauren Restes" die Folge sein (W. Wislicenus [1897] und R. Wegscheider [1907]). „... Bei den ‚normalen' Umsetzungen bei niederer Temperatur ist die Umlagerung meistens nicht rasch genug, um die Alkylgruppe an eine andere Stelle zu bringen, und erst die etwas höhere Temperatur der ‚anormalen' Umsetzungen vermag diese Umlagerung in tautomeren Radikalen so zu beschleunigen, daß die freie Alkylgruppe die Bindungsstelle bereits an einem anderen Orte des Moleküls vorfindet. Diese Umlagerungstheorie, wie sie kurz bezeichnet werden soll, setzt also die vorübergehende Existenz freier Radikale mit unbesetzten Bindungsstellen voraus, also gerade die Annahme, welche früher Kekulé als irrig bezeichnet hat ..." (Wislicenus, l. c. 257 ff.).

Zu einer ähnlichen Ansicht von der Bildung und zeitweiligen Existenz freier Radikale führt auch Montagnes „Phenylwanderungsregel" (1918), nach welcher die Phenylgruppe, wenn sie intramolekular wandert, vor wie nach der Umlagerung mit dem gleichen ihrer sechs Kohlenstoffatome gebunden ist, also während des Vorganges als ein selbständiges Radikal von unveränderlicher Konstitution sich erweist. (S. a. A. Schönberg und K. T. Keller[8a].)

Auch auf dem Gebiet der optisch-isomeren Stoffe weisen zahlreiche Vorgänge auf eine ähnliche Annahme hin. Erstens ist es die Erscheinung der Racemisierung, sowie die der Autoracemisierung (Walden); so hat J. A. Nef[8]) die Dissoziation und Bildung freier Radikale verwertet, um den Übergang der optisch-aktiven Modifikation in die racemische zu deuten, z. B.

$$\underset{\text{aktive Säure}}{X-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H} \rightleftarrows \underset{\text{freies Radikal}}{\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\langle} + HX \rightleftarrows \underset{\text{umgelagerte Säure}}{H-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-X}$$

[8]) J. A. Nef, Lieb. Ann. Chem. 1904, **335**, 241; Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 645.

[8a]) Ber. d. chem. Ges. 1923, **56**, 1638.

Nef (a. a. O.) nimmt an, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche Dissoziation mit Austausch der Radikale, auch in homogenen flüssigen aktiven Stoffen, stattfindet. Auch Mohr[9]) gelangt bei einer Übersicht über die Substitutionsvorgänge und die Waldensche Umkehrung zu dem Schluß, daß man um die Bildung freier Radikale nicht herumkomme.

Freie Radikale als Zwischenstufen bei chemischen Umsetzungen, vor ihrer Polymerisation, Disproportionierung u. a., lassen sich in sinnfälliger Weise durch vorübergehende Farbänderungen erkennen, da sie als ungesättigte Individuen meist durch charakteristische Färbungen kenntlich sind; ihr ungesättigter Charakter befähigt sie aber energisch zu Anlagerungsreaktionen, z. B. an metallisches Natrium, oder an andere freie stabilere Radikale, z. B. mit Triphenylmethyl, mit dessen Hilfe man andere unbeständigere Radikale abfangen kann, oder auch mittels Stickoxyds NO (in Form von Nitrosaminen)[10]).

Primäre, durch vorübergehende Farbänderung erkenntliche Bildung von freien Radikalen, die sekundär sich umbilden, ließ sich z. B. in folgenden Fällen feststellen:

Beim bimolekularen Dibiphenylen-di-p-anisyläthan $C_{40}H_{30}O_2$ tritt beim Erhitzen der farblosen Lösung in Xylol oder Anisol eine Braunfärbung auf (Bildung des monomeren freien Radikals), die beim Erkalten wieder zurückgeht[11]).

Tetrabiphenyläthylen lagert in Chloroformlösung Stickstoffdioxyd NO_2 an, indem die Flüssigkeit sich tiefblau färbt (Bildung von $(C_6H_5C_6H_4)_2C \cdot NO_2$), nach kurzer Zeit

---

[9]) Vgl. a. Journ. prakt. Chem. N. F. 1912, 85, 334.

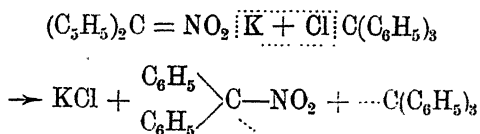
[10]) Vgl. dazu die zahlreichen Fälle bei H. Wieland und H. Fressel, Lieb. Ann. Chem. 1912, **392**, 133; Wieland und H. Lecher, ib. 156; Wieland und A. Süsser, ib. 169.

[11]) Schlenk und Mair, Lieb. Ann. Chem. 1911, **394**, 197 f.

erfolgt aber sogar in Kältemischungen eine Entfärbung (Bildung des gesättigten Diphenylbenzophenons), ähnlich scheinen die Verhältnisse bei dem Dibiphenylendinitroäthan zu sein, welches beim Schmelzen (178°) tiefrot gefärbt wird und unter Stickoxydabspaltung in Fluorenon übergeht. Die vor der Zersetzung auftretende Rotfärbung deutet auf die Entstehung der unbeständigen freien Radikale $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C-NO_2$ hin (ib., 209).

Die Reaktion zwischen Triphenylchlormethan und dem Kaliumsalz des Diphenylnitromethans scheint in der ersten Phase folgende freie Radikale zu liefern:

$$(C_5H_5)_2C = NO_2 \vdots \underline{\overline{K + Cl}} \vdots C(C_6H_5)_3$$

$$\rightarrow KCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C-NO_2 + \cdots C(C_6H_5)_3$$

da in der benzolischen Lösung unlösliches Chlorkalium entsteht, jedoch konnte aus der Lösung nur Triphenylcarbinol und Benzophenon isoliert werden (Schlenk, ib., 204).

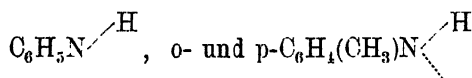
Der durch vorübergehende Farbänderung sich offenbarenden Bildung von unbeständigen Radikalen sind wir auch bei den Derivaten des „einwertigen Sauerstoffs" bzw. in den Untersuchungen St. Goldschmidts begegnet.

Das Abfangverfahren von freien unbeständigen Radikalen mittels anderer beständigerer Radikale haben Wieland und Lecher[12]) erprobt, indem sie zeigten, daß der 3-wertige Kohlenstoff, z. B. Triphenylmethyl, mit zweiwertigem Stickstoff im Diphenylstickstoff zu Diphenylaminotriphenylmethan sich vereinigt. Wenn also ein während der Reaktionsdauer unveränderliches Radikal als Fangmittel gewählt wird, und wenn die Geschwindigkeit der Polymerisation des intermediär entstehenden Radikals

---

[12]) Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 214.

nicht die Additionsgeschwindigkeit mit dem Abfängerradikal überragt, bzw. kleiner ist als diese, so wird man normalerweise als Endprodukt dieses Additionsprodukt beider Radikale erhalten. Dieserart haben St. Goldschmidt und W. Schmidt[13]) mit Triphenylmethyl die Radikale mit einwertigem Sauerstoff abfangen können, und St. Goldschmidt und B. Wurzschmitt[14]) haben ebenfalls durch Triphenylmethyl die bei der Aminoxydation von Anilin, o- und p-Toluidin als Zwischenstufen entstehenden freien Radikale[15]) mit zweiwertigem Stickstoff

$$C_6H_5N\langle^{H}, \text{ o- und p-}C_6H_4(CH_3)N\langle^{H}$$

abfangen können; indem sie Anilin, o- bzw. p-Toluidin in Gegenwart von Hexaphenyläthan durch Bleisuperoxyd[16]) oxydierten, erhielten sie in recht guter Ausbeute: Anilinotriphenylmethan $(C_6H_5)_3C + C_6H_5NH = (C_6H_5)_3C \cdot NHC_6H_5$, bzw. o- und p-Toluidino-triphenyl-methan.

Dann haben H. Wieland, E. Popper und H. Seefried[17]) in der Dissoziation des Phenylazo-triphenylmethans $(C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_5$, gemäß der Gleichung $(C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_5 \rightarrow N_2 + (C_6H_5)_3C + C_6H_5$, bzw. des p-Chlorphenylazo- oder p-Nitrophenylazo-triphenylmethans, wohl einwandfrei nachweisen können, daß bei diesen Reaktionen „... ein Zweifel daran, daß die Radikale Phenyl, Chlor-phenyl und Nitro-phenyl in erster Phase auftreten, nicht bestehen kann". Diese Radikale sättigen sich nicht

---

[13]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 3197.

[14]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 3216.

[15]) Auf die wahrscheinliche Zwischenbildung von freien Radikalen, auch bei anderen Reaktionen, hat St. Goldschmidt (Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 30) noch unlängst aufmerksam gemacht. S. a. Lieb. Ann. Chem. 1924, 435, 266.

[16]) Wie schon Schlenk gefunden hatte und St. Goldschmidt und B. Wurzschmitt bestätigen konnten, wirkt Bleisuperoxyd in ganz trockenem Zustande nicht auf Triphenylmethyl (Hexaphenyläthan).

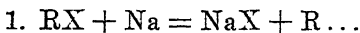
[17]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 1816.

paarweise ab[18]), sondern verändern sich im Sinne der Wielandschen Regel[19]) derart nämlich, daß ein Mol des Radikals sich auf Kosten eines andern hydriert, das Phenylradikal demnach in Benzol, das Radikal p-Chlorphenyl in Chlorbenzol usw. übergeht.

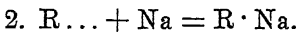
Beim Studium des Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese kommen H. H. Schlubach und E. C. Goes[20]) zu dem Schluß, daß, wenn z. B. bei der Einwirkung von Äthylbromid auf Natriumphenyl der eine Rest (C_2H_5) ein H-Atom abgegeben, während der andere Rest ein H-Atom aufgenommen hat, diese beiden Reste intermediär als freie Radikale aufgetreten sind, die sich dann zu Äthylen und Benzol disproportioniert haben:

a) $C_6H_5Na + BrC_2H_5 = C_6H_5 + C_2H_5 + NaBr$;
b) $C_6H_5 + C_2H_5 = C_6H_5 \cdot C_2H_5$ (Hauptreaktion);
c) $C_6H_5 + C_2H_5 = C_6H_5H + C_2H_4$ (Nebenreaktion).

Die wasserstoffhaltigen Radikale streben daher zur Absättigung ihrer freien Valenz nicht nur auf dem Wege der Polymerisation, bzw. Autokomplexbildung, sondern auch mittels der Wanderung eines Wasserstoffatoms. Ebenso läßt sich die Bildung der Natriumalkyle aus den Halogenalkylen durch die Annahme einer Zwischenbildung von freien Radikalen — anstatt der Bildung von Polymolekeln oder Molekülverbindungen nach Kekulé — deuten:

1. $RX + Na = NaX + R\ldots$

Da nach Schlenk[21]) die Anlagerung von Natrium eine für freie Radikale charakteristische Eigenschaft ist, erfolgt nun Reaktion 2:

2. $R\ldots + Na = R \cdot Na$.

---

[18]) Die gegenseitige Absättigung zweier Radikale durch Wasserstoffübertragung ist als allgemeine Radikalreaktion bei allen relativ stabilen Radikalen angetroffen worden.

[19]) Lieb. Ann. Chem. 1911, **381**, 200.

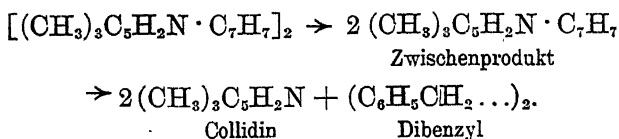
[20]) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2889, 2892.

[21]) Ber. d. chem. Ges. 1916, **49**, 608.

Derartige Annahmen lassen sich auch auf viele metallorganische Verbindungen (z. B. die reduzierenden Eigenschaften der Zink- und Magnesiumhalogenalkyle) übertragen. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Grignardsche Verbindungen hatte bereits E. Späth (1913) dahin gedeutet, daß in erster Phase freie Radikale (Alkyle) sich bilden[22]). Schlubach und Goes (l. c.) schließen sich dieser Ansicht an.

Eine intermediäre Bildung des monomolekularen Radikals Benzylcollidinium nehmen auch E. Weitz und Theod. König[23]) an; beim Kochen von Bis-benzylcollidinium in Benzollösungen erhielten sie Collidin und Dibenzyl. Vermutlich findet dann der folgende Vorgang statt:

$$[(CH_3)_3C_5H_2N \cdot C_7H_7]_2 \rightarrow \underset{\text{Zwischenprodukt}}{2\,(CH_3)_3C_5H_2N \cdot C_7H_7}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Collidin}}{2\,(CH_3)_3C_5H_2N} + \underset{\text{Dibenzyl}}{(C_6H_5CH_2\ldots)_2}.$$

VIII. Teil.

Dissoziationskonstanten der Triarylmethyle in Lösungen,

auf Grund des Gleichgewichts $(Ar)_3C \cdot C(Ar)_3 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C$.

In dem Abschnitt III über die Molargewichte der Triarylmethyle in den verschiedenen Lösungsmitteln (S. 110 ff.) haben wir die nach dem osmotischen (kryoskopischen und ebullioskopischen) Verfahren ermittelten Molargrößen kennen gelernt. Die letzteren variierten dabei mehr oder weniger mit der Konzentration, und die meisten Beobachter halfen sich dadurch, daß sie die Einzelwerte zu einem Mittelwerte zusammenfaßten und mit dessen Hilfe den charakteristischen Dissoziationsgrad des gelösten Triarylmethyls bestimmten. Für die erste Orientierung ist dieser Modus ausreichend. Das Ziel der Molargewichts-

---

22) Monatsh. Chem. 1913, **34**, 1965.

23) Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2872, 2886.

bestimmungen muß aber weiter reichen; wenn die Messungen nicht allein auf einige wenige Konzentrationen beschränkt bleiben, nicht nur ein oder zwei Lösungsmittel betreffen und dabei das Höchstmaß der Genauigkeit erreichen, dann muß es möglich sein, auch die Dissoziations- oder Gleichgewichtskonstante K der einzelnen Kohlenwasserstoffe in jedem gewählten Solvens zu ermitteln und damit eine weitere für die Charakterisierung des betreffenden Triarylmethyls wertvolle Konstante neben den anderen physikalischen Konstanten (Schmelzpunkt, Farbe, Spektrum, Leitfähigkeit usw.) zu liefern.

Die Dissoziationsgleichung lautet: $[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows (Ar)_3C + (Ar)_3C$
Die Konzentrationen dabei sind: c c_1 c_1
Dann haben wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c_1 \times c_1}{c} = \frac{c_1^2}{c}. \tag{1}$$

Bezeichnen wir nun durch α den dissoziierten und durch $1-\alpha$ den undissoziierten Anteil und durch v die Verdünnung[1] Mol/lit, so geht die Gleichung (1) über in (2):

$$K = \frac{\alpha^2}{v^2} : \frac{1-\alpha}{v} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}. \tag{2}$$

Hierbei ist $\alpha = (i-1) = \left(\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} - 1\right) = \left(\frac{M_{theor.} - M_{gef.}}{M_{gef.}}\right)$.

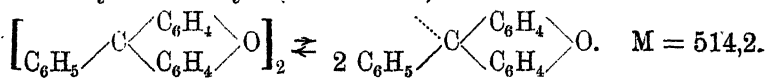
Sind nun für ein größeres Verdünnungsintervall die Molargewichte $M_{gef.}$ genügend genau bestimmt worden, so kann die Dissoziationskonstante K unschwer abgeleitet werden. Im Nachfolgenden haben wir erstmalig diese umfangreichen Rechnungen durchgeführt, indem wir die sorgfältigen Messungen von M. Gomberg und seinen Mitarbeitern benutzt haben. Die Resultate sind fast durchweg befriedigend.

---

[1]) Als Verdünnung v haben wir die Anzahl Liter des Lösungsmittels (nicht der Lösung) infolge der bequemeren Berechnung eingesetzt. Es ist

$$c_1 = \frac{\alpha}{v}, \quad \text{bzw.} \quad c = \frac{1-\alpha}{v}.$$

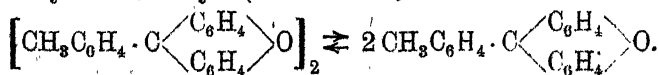
Phenylxanthyl (s. o. S. 124).

$$\left[C_6H_5 \diagup C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O \right]_2 \rightleftarrows 2\; C_6H_5 \diagup C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O. \quad M = 514{,}2.$$

Lösungsmittel: Naphthalin (als spezif. Volumen wurde angenommen $v_{80} = 1{,}023$).

Konzentrat. p in Proz. auf 100 g Solv.	Verdünn. v (Mol./lit.)	$M_{gef.}$	Dissoziat.-Grad $\alpha = (i - 1)$	$(1 - \alpha)$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$
IV. 1,14	46,14	293,7	0,76	0.24	0,052
II. 1,37	38,4	301,9	0,70	0,30	(0,043)
III. 1,49	35,3	302,6	0,70	0,30	0,046
I. 2,44	21,56	316,9	0,62	0,38	0,047
II. 2,80	18,78	324,3	0,59	0,41	0,045
III. 3,00	17,5	320,9	0,60	0,40	0,051
II. 4,25	12,38	337,4	0,52	0,48	0,046
III. 4,55	11,56	335,5	0,53	0,47	0,052
I. 4,81	10,93	339,0	0,50	0,50	0,046
II. 5,72	9,20	346,1	0,49	0,51	0,051
					K = 0,049

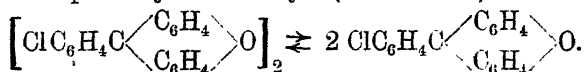
Die tabellierten Werte für $M_{gef.}$ sind vier verschiedenen Messungsreihen von Gomberg und Schoepfle entnommen worden und umfassen die höchsten und geringsten Konzentrationen p. Man wird zugeben, daß im Hinblick auf die großen experimentellen Schwierigkeiten der Bestimmung von $M_{gef.}$ die von uns berechneten Konstanten K vorzüglich stimmen und den besten Beweis für die hohe Genauigkeit der Messungen liefern.

p-Tolyl-xanthyl (s. o. S. 124).

$$\left[CH_3C_6H_4 \cdot C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O \right]_2 \rightleftarrows 2\, CH_3C_6H_4 \cdot C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O.$$

Lösungsmittel: Naphthalin. M = 542,2 271,1.

p	v	$M_{gef.}$	α	$(1 - \alpha)$	K
1,12	49,4	313,8	0,73	0,37	0,040
2,22	24,97	329,1	0,648	0,352	0,048
2,64	21,01	333,2	0,627	0,373	0,050
3,95	14,04	348,3	0,557	0,443	0,050
4,97	11,16	355,7	0,524	0,476	0,052
5,50	10,09	360,9	0,502	0,498	0,050
					0,050

p-Chlorphenylxanthyl (s. o. S. 124).

$$\left[ClC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O\right]_2 \rightleftarrows 2\,ClC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O.$$

Lösungsmittel: Naphthalin. M = 583,2 291,6.

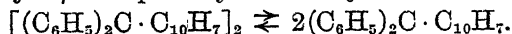
Konzentrat. p in Proz. auf 100 g Solv.	Verdünn. v (Mol./lit.)	$M_{gef.}$	Dissoziat.-Grad $\alpha = (i - 1)$	$(1 - \alpha)$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$
1,05	56,8	347,3	0,679	0,321	0,025
1,09	54,7	338,7	0,722	0,278	0,034
1,55	38,5	358,0	0,629	0,371	0,028
2,01	29,7	368,4	0,583	0,417	0,028
3,20	18,64	386,2	0,510	0,490	0,029
5,06	11,79	402,6	0,448	0,552	0,031
					0,029

Triphenylmethyl $[(C_6H_5)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C$ (s. o. S. 123).

Lösungsmittel: Naphthalin. M = 486 243

p	v	$M_{gef.}$	α	$(1 - \alpha)$	K
1,11	44,8	383,9	0,266	0,734	0,0022
2,20	22,6	398,9	0,219	0,781	0,0027
3,45	14,4	410,6	0,184	0,816	0,0029
5,32	9,35	417,5	0,164	0,836	0,0034
					0,0028

Diphenyl-β-naphthyl-methyl

$$[(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7]_2 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7.$$

M = 586,2 293,1

Im Gegensatz zu dem Diphenyl-α-naphthylmethyl, das in Naphthalinlösung monomer gelöst ist und „Ultradissoziation" zeigt, ist Diphenyl-β-naphthylmethyl in demselben Lösungsmittel bimer[2]). Wir haben für dieses Triarylmethyl ebenfalls die Dissoziationskonstante berechnet.

Lösungsmittel: Naphthalin (s. o. S. 130).

p	v	$M_{gef.}$	$\alpha = \frac{586,2}{M_{gef.}} - 1$	$(1 - \alpha)$	K
I. 2,81	21,34	388	0,510	0,490	0,025
4,84	12,39	402	0,458	0,542	0,031
5,92	10,13	408	0,436	0,564	0,033
II. 2,76	21,73	391	0,499	0,501	0,023
4,90	12,24	400	0,465	0,535	0,033
					0,029

[2]) Siehe Gomberg und Sullivan, J. Amer. Chem. Soc. 1922, 44, 1823

Diphenyl-α-naphthylmethyl (s. o. S. 127)
$[(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C]_2 = 586.$

p	Mgef.	$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$	$\alpha = (i-1)$	$1-\alpha$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$	
I. Lösungsmittel: p-Dichlorbenzol ($v_{53^0} = 0{,}769$).							
2,33	306,5	1,912	0,912	0,088	19,34	0,49	im Mittel 0,35
3,61	319,7	1,833	0,833	0,167	12,48	0,33	
2,45	310,4	1,890	0,890	0,110	18,39	0,39	
3,73	324,6	1,805	0,805	0,195	12,08	0·28	
2,32	307,2	1,908	0,908	0,092	19,42	0,46	
3,62	323,7	1,811	0,811	0,189	12,45	0,28	
II. In Nitrobenzol ($v_{6^0} = 0{,}82$).							
0,90	327,9	1,787	0,787	0,213	53,4	0,0545	Mittelwert 0,060
1,76	340,0	1,723	0,723	0,277	30,34	0,0622	
1,78	342,6	1,710	0,710	0,290	30,00	0,0580	
1,81	345,3	1,697	0,697	0,303	29,50	0,0544	
2,68	350,6	1,671	0,671	0,329	19,92	0,0687	
2,69	353,7	1,657	0,657	0,343	19,85	0,0634	
III. In p-Bromtoluol ($v_{28^0} = 0{,}725$).							
0,89	305,9	1,916	0,916	0,084	47,73	0,209	
0,94	307,1	1,908	0,908	0,092	45,20	0,198	
0,99	315,5	1,857	0,857	0,143	42,92	0,120	Mittelwert 0,128
1,89	328,2	1,786	0,786	0,214	22,47	0,128	
1,91	330,6	1,773	0,773	0,227	22,24	0,118	
2,77	336,3	1,743	0,743	0,257	15,34	0,140	
2,77	339,7	1,725	0,725	0,275	15,34	0,125	
2,96	338,5	1,731	0,731	0,269	14,35	0,138	

Di-p-Methoxy-hexaphenyläthan (s. o. S. 134)
$[(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2$. M = 546.

p	Mgef.	i	α	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$	
I. In Benzol ($v_6 = 1{,}13$):							
1,47	429,6	1,271	0,271	0,729	41,98	0,00240	Mittelwert 0,0029
3,25	445,9	1,224	0,224	0,776	18,98	0,00340	

p	$M_{gef.}$	i	α	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}=K$	
			II. In p-Dichlorbenzol:				
1,09	372,4	1,466	0,466	0,534	38,52	0,0106	Mittelwert 0,0165
1,98	388,6	1,405	0,405	0,595	21,2	0,0130	
2,39	396,9	1,376	0,376	0,624	17,57	0,0129	
3,06	396,4	1,377	0,377	0,623	13,72	0,0166	
3,61	402,4	1,357	0,357	0,643	11,63	0,0170	
4,05	397,3	1,374	0,374	0,626	10,36	0,0216	
			III. In Äthylenbromid $\left(\frac{1}{d} = v = 0{,}456\right)$:				
0,92	385,4	1,417	0,417	0,583	27,06	0,0110	Mittelwert 0,0165
2,15	405,3	1,347	0,347	0,653	11,58	0,0159	
3,28	407,8	1,339	0,339	0,661	7,59	0,0229	
			IV. In Nitrobenzol:				
1,32	418,2	1,306	0,306	0,694	33,92	**0,00398**	
2,88	421,4	1,296	0,296	0,704	15,55	0,00800	
4,49	424,8	1,285	0,285	0,715	9,97	0,0114	
			V. Bromtoluol:				
1,21	415,7	1,313	0,313	0,687	32,72	0,00436	
2,20	419,1	1,303	0,303	0,697	18,0	0,00732	

Di-o-Methoxy-hexaphenyläthan (s. o. S. 131)

$[(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2$. M = 546.

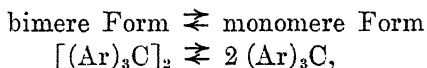
p	$M_{gef.}$	i	α	$(1-\alpha)$	v	K	
			I. Lösungsmittel: Benzol:				
1,70	431	1,295	0,295	0,705	36,3	0,0043	Mittelwert 0,0046
3,01	435	1,256	0,256	0,744	20,5	0,0043	
3,35	440	1,242	0,242	0,758	18,44	0,0042	
5,20	444	1,229	0,229	0,771	11,88	0,0057	
			II. In p-Dichlorbenzol:				
1,01	357	1,530	0,53	0,47	41,57	0,0144	Mittelwert 0,027
2,70	367	1,489	0,489	0,511	15,55	0,0301	
2,33	368	1,485	0,485	0,515	18,02	0,0254	
3,74	373	1,465	0,465	0,535	11,23	0,0360	

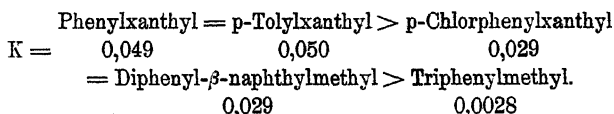
Di-p-Benzyloxy-hexaphenyläthan (s. o. S. 132)
$[(C_7H_7O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2$. M = 698.

p	$M_{gef.}$	i	α	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$	
			I. In Benzol:				
1,17	490,2	1,424	0,424	0,576	67,4	0,0046	
1,31	494,4	1,412	0,412	0,588	60,2	0,0048	
2,07	515.4	1,354	0,354	0,646	38,1	0,0951	
2,31	518,4	1,346	0,346	0,654	34,15	0,0054	Mittelwert
2,99	525,6	1,329	0,329	0,671	26,38	0,0061	0,0056
3,31	536,5	1,301	0,301	0,699	23,8	0,0054	
4,24	544,5	1,282	0,282	0,718	18,6	0,0059	
4,53	550,9	1,267	0,267	0,733	17,4	0,0056	
			II. In Nitrobenzol:				
1,03	509,7	1,369	0,369	0,631	55,58	0,0039	
2,18	519,3	1,344	0,344	0,656	26,26	0,0069	
3,11	542,3	1,287	0,287	0,713	18,4	0,0063	Mittelwert
3,24	546,1	1,278	0,278	0,722	17,67	0,0061	0,0063
4,39	549,0	1,271	0,271	0,729	13,04	0,0077	
4,42	553,9	1,260	0,260	0,740	12,95	0,0071	
			III. In p-Bromtoluol:				
1,17	498,9	1,399	0,399	0,601	43,25	0,0061	
1,34	503,8	1,388	0,388	0,612	37,8	0,0065	
2,41	518,0	1,347	0,347	0,653	21,0	0,0088	
2,65	525,5	1,328	0,328	0,672	19,1	0,0084	Mittelwert
3,67	540,6	1,291	0,291	0,709	13,8	0,0087	0,0079
3,99	552,2	1,264	0,264	0,736	12,7	0,0075	
4,85	569,6	1,225	0,225	0,775	10,4	0,0063	
5,16	555,8	1,256	0,256	0,744	9,8	0,0089	
			IV. In Äthylenbromid:				
1,29	470,7	1,483	0,483	0,517	24,7	0,018	
2,48	479,6	1,455	0,455	0,545	12,85	0,030	
2,55	483,8	1,442	0,442	0,558	12,50	0,028	Mittelwert
3,79	502,5	1,389	0,389	0,611	8,41	0,030	0,029
3.94	500,9	1,393	0,393	0,607	8,09	0,031	
4,97	510,5	1,367	0,367	0,633	6,41	0,033	

p	$M_{gef.}$	i	α	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}=K$	
V. In p-Dichlorbenzol:							
1,22	440,2	1,585	0,585	0,415	44,0	0,019	
2,45	458,6	1,522	0,522	0,478	21,9	0,026	
2,52	453,3	1,540	0,540	0,460	21,3	0,030	Mittelwert
3,50	463,7	1,505	0,505	0,495	15,3	0,034	0,032
4,52	467,3	1,493	0,493	0,507	11,88	0,040	
5,02	472,4	1,477	0,477	0,523	10,69	0,040	

Vergleichen wir die 5 in Naphthalinlösungen bei gleicher Temperatur untersuchten Triarylmethyle miteinander, so finden wir hinsichtlich der Dissoziations a r t für alle die Grundgleichung vom beweglichen Gleichgewicht

$$\text{bimere Form} \rightleftarrows \text{monomere Form}$$
$$[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C,$$

bzw. das Massenwirkungsgesetz bestätigt, da in allen Fällen die Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ in befriedigender Weise zu konstanten Werten führt. Die Dissoziationstendenz der bimeren Form, gemessen durch die K-Werte in N a p h t h a l i n lösungen, ist dann der folgenden Abstufung unterworfen (s. o. S. 288 f.):

	Phenylxanthyl =	p-Tolylxanthyl >	p-Chlorphenylxanthyl
K =	0,049	0,050	0,029
	= Diphenyl-β-naphthylmethyl >	Triphenylmethyl.	
	0,029	0,0028	

Ausgehend vom Triphenylmethyl als dem Urtypus finden wir, daß der Ersatz eines Phenylrestes durch β-Naphthyl die Konstante um das 10fache, dagegen der Ersatz zweier Phenylreste durch den Xanthylrest um das 17,5fache erhöht, Einführung des Chlors in die p-Stellung erniedrigt aber die Konstante um das 1,7fache. Die Einführung des α-Naphthyls an Stelle eines Phenylrestes in das Triphenylmethyl, sowie in das Phenylxanthyl erhöht die Dissoziationstendenz der dimeren Form derart, daß nur in g r o ß e n

Konzentrationen (v < 5 Lit.) geringe Beträge der Di-form zu finden sein dürften.

Störende Einflüsse auf die Dissoziationskonstanten der bimeren Triarylmethyle.

Noch in einer anderen Beziehung ist die Anwesenheit des β-Naphthylrestes in dem freien Triarylmethyl bemerkenswert. Schon Gomberg und Sullivan[1]) heben die große Löslichkeit und die Schwierigkeit der Kristallisation des Diphenyl-β-naphthylmethyls hervor; Methylbutylketon gab ein kristallinisches Additionsprodukt $(Ar\cdot)_3C\cdot C(Ar)_3\cdot C_6H_{12}O$. Es ist aber aus den Molekulargewichtsdaten zu folgern, daß derartige, wenn auch in fester Form labile Molekülverbindungen noch mit zahlreichen anderen Lösungsmitteln wahrscheinlich sind, daher Anomalien der Molekulargrößen hervorrufen werden. Zu derartigen Anomalien rechnen wir:

Erstens: die bei steigender Konzentration nahezu konstant bleibende oder wenig veränderliche Molekulargröße M, z. B.:

Diphenyl-β-naphthylmethyl, M = 586,2.

In Nitrobenzol:	p =	2,01	3,64	4,95			
	$M_{gef.}$ =	438	438	439	$M_{theor.}$ = 582,2		
	p =	1,79	3,69	4,86			
	$M_{gef.}$ =	441	446	440			
In Chlorbromäthylen	p =	1,70	2,14	3,81	3,77	5,01	5,11
C_2H_4ClBr:	$M_{gef.}$ =	464	469	471	480	481	480

Zweitens: die rapide Zunahme der Dissoziationskonstante K mit abnehmender Verdünnung v, z. B.:

In Benzol:	p =	2,09	3,74	6,42
	$M_{gef.}$ =	438	452	463
	α =	0,338	0,296	0,272
	v =	31.55	17,63	10,27
	K =	0,0055	0,0071	0,0099
In p-Bromtoluol:	p =	1,76	3,58	5,37
	$M_{gef.}$ =	451	456	462
	α =	0,306	0,285	0,268
	v =	24,13	11,86	7.90
	K =	0,0056	0,0096	0,0124

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, 45, 1816.

Die osmotisch gefundenen Molekulargewichte sind in größeren Konzentrationen zu klein (d. h. steigen zu langsam an), infolgedessen wird $i = \frac{M_{th.}}{M_{gef.}}$ zu groß, was dann seinerseits zu große K-Werte bedingt. Es ist naheliegend, unter Berücksichtigung der großen Löslichkeit dieses Triarylmethyls, an die Bildung von Molekülverbindungen mit dem Solvens (in der Lösung) zu denken. Hierdurch würde ein Teil des Lösungsmittels entzogen, die Konzentration also erhöht und das gefundene Molekulargewicht zu klein ermittelt werden.

Eine andere störende Ursache für die Inkonstanz der Dissoziationskonstanten, aber in umgekehrter Richtung, würde zu erwarten sein, wenn an Stelle der Molekülverbindung zwischen Triarylmethyl und Solvens eine Autokomplexbildung, d. h. eine weitere Polymerisation der bimeren Molekeln des Triarylmethyls auftritt. Ein solches Lösungsmittel scheint Cyklohexan zu sein. In demselben sind mehr oder weniger polymerisiert: Benzophenon, Aceton, Pyridin, Nitromethan usw. (Mascarelli), es liegt nun kein Hindernis für die Annahme einer Polymerisation auch des dimeren Triarylmethyls in diesem assoziierenden Medium vor. Der Gang der Dissoziationskonstanten, bzw. die mit zunehmender Konzentration zu schnell wachsenden Molekulargewichte $M_{gef.}$ und daher abnorm kleinen α-Werte lassen sich mit der Annahme einer parallel verlaufenden Autokomplexbildung des Triarylmethyls in Einklang bringen.

	p	$M_{gef.}$	α	v	K
Solvens: Cyklohexan	2,13	481	0,218	34,75	0,00175
	3,59	518	0.131	20,62	0,00096
	5,1	557	0,052	14,51	0,000197

Der Abfall der Dissoziationskonstanten K erfolgt hier ungewöhnlich schnell, und zwar sinken die K-Werte im

Verdünnungsgebiete v = 34,75 bis 14,51 nahezu auf den zehnten Teil des Anfangswertes.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die dimeren Triarylmethyle — in Abhängigkeit von ihrer Natur und der Natur des Lösungsmittels —

1. im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, gemäß der Gleichung $[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C$, dissoziieren und innerhalb der Verdünnungen v = 60—9 befriedigende Werte der Dissoziationskonstanten $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ ergeben;

2. in besonderen Fällen diese Konstanten mit abnehmender Verdünnung rapide ansteigen, was wir auf die Solvatation (Molekülverbindungen) des Triarylmethyls zurückgeführt haben, also auf die Bildung von Verbindungen $[(Ar)_3C]_2 \cdot (Solv.)_y$; umgekehrt

3. eine rapide Zunahme der Konstanten mit steigender Verdünnung v vermutlich mit einer meßbaren Polymerisation der dimeren Form $[(Ar)_3C \cdot C(Ar)_3]_x$ in konzentrierteren Lösungen zusammenhängt. —

Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten K:

Triarylmethyle	Lösungsmittel					
	Benzol Schmp. 5,3°	Nitrobenzol Schmp. 5,7°	p-Bromtoluol Schmp. 27°	p-Dichlorbenzol Schmp. 53°	Äthylenbromid Schmp. 9,6°	Naphthalin Schmp. 80°
Di-p-benzyloxy-hexaphenyläthan	0,0056	0,0063	0,0079	0,032	0,029 bis 0,033	—
Di-p-methoxy-hexaphenyläthan	0,0029 (35)	(0,0040)	(0,0044)	0,0165	0,017	—
Di-o-methoxy-hexaphenyläthan	0,0046	—	—	0,027	—	—
Di-phenyl-α-naphthylmethyl	—	0,060	0,128	0,35	—	—
Diphenyl-β-naphthylmethyl	(0,0055)	(0,0060)	(0,008)	—	—	0,029

Um nun den Einfluß der Natur der Lösungsmittel auf die Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten K eingehender zu verfolgen, haben wir die vorstehende Zusammenstellung gemacht.

An den aufgeführten Gleichgewichts-, bzw. Dissoziationskonstanten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in den tabellierten Lösungsmitteln können wir folgende Regelmäßigkeiten erkennen:

1. ein gegebener Kohlenwasserstoff hat in Benzollösungen annähernd dieselbe Konstante wie in Nitrobenzol, und in p-Dichlorbenzol praktisch dieselbe Konstante wie in Äthylenbromid;

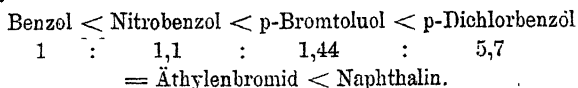
2. da der Schmelzpunkt von p-Dichlorbenzol 53°, derjenige von Äthylenbromid nur 9,6° beträgt, so ist der Einfluß der Temperatur nur von untergeordneter Bedeutung für die absolute Größe der Gleichgewichtskonstante;

3. hinsichtlich des Einflusses der Natur des Lösungsmittels auf die Größe der Konstante der gelösten Kohlenwasserstoffe ergibt sich, daß derselbe nahezu unabhängig ist von der Konstitution der letzteren, d. h. daß die verschiedenen Kohlenwasserstoffe nahezu in gleicher Weise von ein und demselben Medium beeinflußt werden; es verhalten sich nämlich die Konstanten von

	Di-p-benzyloxy-hexaphenyläthan	bzw.	Di-p-methoxy-hexaphenyläthan	bzw.	Di-o-methoxy-hexaphenyläthan
$\frac{\text{K in p-Dichlorbenzol}}{\text{K in Benzol}}$	$=\frac{0,032}{0,0056}=5,71$		$\frac{0,0165}{0,0029}=5,69$		$\frac{0,027}{0,0046}=5,87$ i. Mittel **5,7**
$\frac{\text{K in p-Bromtoluol}}{\text{K in Benzol}}$	$=\frac{0,0079}{0,0056}=1,41$		$\frac{0,0044}{0,003}=1,47$		i. Mittel **1,44**

	Di-p-benzyloxy-hexaphenyläthan	bzw.	Di-p-methoxy-hexaphenyläthan	bzw.	Diphenyl-α-naphthylmethyl
$\frac{\text{K in p-Dichlorbenzol}}{\text{K in Nitrobenzol}}$	$=\frac{0,032}{0,0063}=5,08$		$\frac{0,0165}{0,004}=4,12$		$\frac{0,35}{0,060}=5,83$ i. Mittel **5,0**

Die Lösungsmittel lassen sich demnach inbetreff ihres Einflusses auf die Größe der Konstanten in die folgende Reihe ordnen:

Benzol $<$ Nitrobenzol $<$ p-Bromtoluol $<$ p-Dichlorbenzol
1 : 1,1 : 1,44 : 5,7
$=$ Äthylenbromid $<$ Naphthalin.

Mit Hilfe dieser Faktoren können wir daher die Gleichgewichtskonstanten für jedes dieser Lösungsmittel annähernd vorausberechnen, wenn wir etwa für Benzollösungen die Konstante kennen. Da $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ nunmehr bekannt ist, so ergibt sich dann auch für die gewünschte Verdünnung v der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} - 1$, da

$$\alpha = \frac{K \cdot v}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{K \cdot v}} - 1\right)$$

ist. Ein sichtbarer Zusammenhang zwischen der Ionisationskraft der einzelnen Medien (gemessen durch die Dielektrizitätskonstanten ε) und der Größe der Gleichgewichtskonstanten K ist nicht zu erkennen, da Benzol mit $\varepsilon_{50} = 2{,}3$ und Nitrobenzol mit $\varepsilon_{50} = 39{,}5$ die gleichen K-Werte hervorrufen. Es dürften daher konstitutive bzw. katalytische Faktoren der Medien die Größenunterschiede in den Konstanten der verschiedenen Triarylmethyle bedingen.

Die von St. Goldschmidt und Walter Schmidt[2]) studierte Dissoziation der (bimolekularen) 9-[Alkoxy-10-phenanthryl]-peroxyde in die monomolekularen 9-Alkoxy-10-phenanthroxyle verläuft zeitlich und erfordert bis zur Einstellung des Gleichgewichts etwa $2^1/_2$ Stunden Zeit. Für diesen Vorgang gilt die Gleichung für die Geschwindigkeit unvollständiger Reaktionen[3]):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x^2.$$

[2]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 3200.
[3]) Nernst, Theoret. Chemie 1921, 646.

Mit Hilfe der Mol.-Gewichtsbestimmungen (in Benzol, kryoskopisch ermittelt) haben Goldschmidt und Schmidt (l. c.) folgende leidliche Übereinstimmung erhalten:

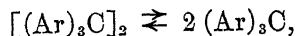
Äthoxyverbindung, Konzentration 0,0192 n.

Zeit in Min.	3	9	30	65	120	180	210	300	360
Mol.-Gew. gef.	442	408	396	380	370	359	356	353	
Mol.-Gew. ber.	473	458	428	402	zur Errechnung benutzt.				

IX. Teil.

Gibt es eine Ultradissoziation der freien Triarylmethyle?

Neben der in den voranstehenden Abschnitten dargelegten Dissoziation der bimeren Triarylmethyle in die monomeren Formen

$$[(Ar)_3C]_2 \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C,$$

d. h. einem Dissoziationsvorgang, welcher umkehrbar ist und dem Gesetze der Massenwirkung gehorcht, haben wir noch einer Tatsache Erwähnung zu tun, welche bei der Bestimmung der Molekulargewichte in einzelnen Fällen entgegengetreten ist. Es ist dieses die sonderbare Erscheinung, daß diejenigen Triarylmethyle, welche in Lösung nur monomer existieren, bei fortschreitender Verdünnung, namentlich in Naphthalinlösung, ein Molargewicht ergeben, das noch kleiner ist, als das theoretische, dem freien monomeren Triarylmethyl entsprechende. Versuchsfehler sind hier ausgeschlossen, namentlich wenn wir die Messungen von Gomberg und seinen Mitarbeitern in Betracht ziehen; die Abweichungen vom einfachen, normalen Molargewicht sind außerdem zu groß, und die Abnahme der M-Werte mit zunehmender Verdünnung erfolgt zu regelmäßig, um an grobe Irrtümer zu denken.

Wenn wir vorläufig davon absehen, die Produkte dieser „Ultradissoziation" der monomeren Triaryl-

methyle $(Ar)_3C$ zu präzisieren, sondern die Tatsache nur als solche betrachten, so ist es lohnend, die experimentell ermittelten Molargrößen dazu zu verwenden, um auch aus ihnen eine Dissoziationskonstante K gemäß der Gleichung

$$K_I = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

zu berechnen, indem wir von der einfachen Reaktion $AB \rightleftarrows A + B$ ausgehen (AB soll das monomere freie Triarylmethyl $(Ar)_3C$ bedeuten).

Dieserart haben wir die drei typischen freien Radikale Diphenyl-α-naphthylmethyl $(C_6H_5)_2(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C$, M = 293, α-Naphthyl-xanthyl $C_{10}H_7 \cdot C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$, M = 307,1 und Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl . . .
$(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)(C_{10}H_7)C$, M = 369
durchgerechnet und folgende Resultate erhalten.

I. Dissoziationskonstanten der monomeren Triarylmethyle.

Diphenyl-α-naphthylmethyl
$(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C$ . . . M = 293.

Lösungsmittel: Naphthalin (s. o. S. 123 und 127).

(1917) p	$M_{gef.}$	i	$\alpha = (i-1)$	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
I 1,21	254,1	1,153	0,153	0,847	24,78	0,00112
2,46	263,8	1,111	0,111	0,889	12,19	0,00114
3,91	269,4	1,088	0,088	0,912	7,67	0,00111
5,47	272,2	1,077	0,077	0,923	5,48	0,00117
						K = **0,00114**
II 1,23	256,7	1,142	0,142	0,858	24,38	0,00096
2,51	264,2	1,1095	0,1095	0,8905	11,95	0,00113
4,02	273,0	1,0735	0,0735	0,9265	7,46	0,00078
III 1,19	254,8	1,150	0,150	0,850	25,2	0,00115
2,46	266,2	1,101	0,101	0,899	12,2	0,00093
3,95	273,3	1,073	0,073	0,927	7,59	0,00076

(1917) p	$M_{gef.}$	i	$\alpha = (i-1)$	$(1-\alpha)$	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
IV (1919):						
1,22	256,3	1,143	0,143	0,857	24,57	0,00097
2,49	263,9	1,110	0,110	0,890	12,04	0,00113
3,98	272,6	1,075	0,075	0,925	7,53	0,00081
V (1919):						
1,18	254,5	1,151	0,151	0,849	25,41	0,00106
2,44	265,9	1,102	0,102	0,898	12,29	0,00094
3,92	272,9	1,074	0,074	0,926	7,65	0,00077

Die von uns als I. Serie bezeichnete Messungsreihe gibt eine vorzügliche Konstante für diese Ultradissoziation, zeigt also, daß für diesen Vorgang die Grundgleichung

$$(AB) \rightleftarrows A + B$$

gilt. In den anderen Reihen II bis V sind die K-Werte für die gleichen Verdünnungen mehr oder weniger, doch unregelmäßig schwankend und von derselben Größenordnung.

α-Naphthylxanthyl $C_{10}H_7 \cdot C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle O$, M = 307,1.

Dissoziationsgleichung: AB = (Naphthylxanthyl) $\rightleftarrows$ A + B.
Lösungsmittel: Naphthalin (s. o. S. 125).

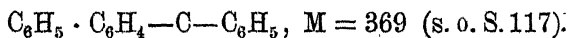
p	$M_{gef.}$	$i = \frac{307,1}{M_{gef.}}$	v	$\alpha = (i-1)$	$(1-\alpha)$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$	
I 1,08	274,8	1,118	29,1	0,118	0,882	0,00054	Mittelwert 0,00050
2,08	280,8	1,094	15,1	0,094	0,906	0,00065	
2,98	288,5	1,064	10,54	0,064	0,936	0,00042	
4,14	291,9	1,052	7,59	0,052	0,948	0,00039	
II 1,03	271,4	1,132	30,5	0,132	0,868	0,00064	0,00064
2,25	277,4	1,107	13,95	0,107	0,893	0,00091	
3,63	286,7	1,072	8,65	0.072	0,928	0,00065	
5,05	293,4	1,047	6,22	0,047	0,953	0,00037	
III 1,10	276,4	1,111	28,56	0,111	0,889	0,00049	0,00045
2,40	280,8	1,094	13,09	0,094	0,906	0,00035	
3,68	289,0	1,063	8,54	0,063	0,937	0,00050	

Der Fall des monomeren Diphenyl-α-naphthylmethyls hat sein Analogen in dem α-Naphthylxanthyl, das ebenfalls von Gomberg und Schoepfle erschöpfend untersucht worden ist.

Auch hier sind, den experimentellen Schwierigkeiten entsprechend, gewisse Schwankungen in den Zahlenwerten der Dissoziationskonstanten unvermeidlich und tatsächlich vorhanden. Doch bleiben die Abweichungen wohl innerhalb der Fehlergrenzen, und die Konstanten führen zu einem Mittelwert, der für alle Versuchsserien mit diesem so empfindlichen Stoff annähernd K = 0,00053 beträgt.

Vergleichen wir das monomere α-Naphthylxanthyl mit α-Naphthyldiphenylmethyl, so erkennen wir, daß die Dissoziationskonstanten des ersteren zu der des zweiten im Verhältnis 0,00053 : 0,00114, d. h. etwa wie 1 : 2 stehen.

Als drittes Beispiel setzen wir das von Schlenk und Renning[1]) untersuchte Phenyl-biphenyl-α-Naphthylmethyl hierher. Den Messungen kommt nicht die Genauigkeit der vorher abgehandelten Untersuchungen zu, jedoch ergaben sie erstmalig eine Überdissoziation und können wohl zur Bestimmung der Größenordnung der Dissoziationskonstante dienen.

$$C_6H_5 \cdot C_6H_4-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\underset{|}{C}}-C_6H_5, \quad M = 369 \text{ (s. o. S. 117).}$$

Benzol, kryoskop.	p	$M_{gef.}$	α	$1-\alpha$	v	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	
	1,22	331	0,115	0,885	34,0	0,00044	0,0003.
	3,35	352	0,048	0,952	12,4	0,00020	

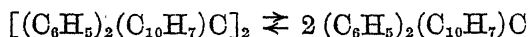
Hier ist Benzol (t = 5,3°) das dissoziierende Medium, und die Konstante ist K = 0,0003.

Daß die Ultradissoziation besonders ausgeprägt in Naphthalinlösungen (bei 80°) in Erscheinung tritt, und daß ein und derselbe Körper, z. B. Diphenyl-α-naphthylmethyl,

[1]) Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 195.

aus dem monomeren und überdissoziierten Zustand in den bimeren und sich depolymerisierenden Zustand übergeführt werden kann, wenn man das Lösungsmittel wechselt, haben die Molekulargewichtsmessungen in Nitrobenzol, p-Bromtoluol und p-Dichlorbenzol gezeigt (vgl. auch S. 127).

Für dasselbe Diphenyl-α-naphthylmethyl hatten wir oben, unter der Annahme, daß die dimere Form in die monomere dissoziiert:

$$[(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C]_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C$$

in befriedigender Übereinstimmung die folgenden Gleichgewichtskonstanten K gefunden (s. o. S. 290):

Lösungsmittel:	p-Bromtoluol	p-Dichlorbenzol	Nitrobenzol
K =	0,128	0,35	0,060

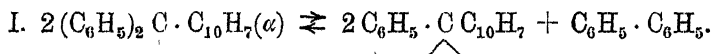
Zusammenfassung: Die Tatsache einer „Ultradissoziation" der freien Triarylmethyle kann als festgestellt gelten: einzelne dieser Triarylmethyle, insbesondere die den α-Naphthylrest enthaltenden, vermögen je nach der Natur des indifferenten Lösungsmittels mit der zunehmenden Verdünnung aus dem polymeren (dimeren) Zustand in den monomeren überzugehen, und dieselben Triarylmethyle geben in geeigneten Lösungsmitteln und Verdünnungen Molekulargrößen, welche kleiner als das Molekulargewicht der monomeren Form ist. Sie ähneln darin einzelnen Elektrolyten, für welche ebenfalls an ein und demselben Stoff $i < 1$, $\mathbf{i = 1}$ und $i > 1$ gefunden werden kann, wenn man die monomolekulare Form $i = 1$ zum Ausgangspunkt nimmt. Der erste Zustand ($i < 1$) deutet eine Polymerie, der dritte dagegen ($i > 1$) eine Ionenspaltung an. Bei den Triarylmethylen haben wir es in allen Fällen mit Gleichgewichtszuständen zu tun, und zwar kann man grundsätzlich alle drei Möglichkeiten als gleichzeitig vorhanden annehmen. Je nach dem Triarylmethyl und dem dissoziierenden Medium sind jedoch vorherrschend einerseits

$$(Ar)n \rightleftarrows n\,Ar, \text{ andererseits } Ar \rightleftarrows x\,\frac{Ar}{x}.$$

II. Versuche zur Erklärung der Überdissoziation der freien Triarylmethyle.

Das eigenartige Phänomen der Ultra- oder Überdissoziation, die denselben Gesetzen zu gehorchen scheint bzw. in gleicher Weise wie die anderen Dissoziationsvorgänge dem Massenwirkungsgesetze folgt, verdient jedenfalls unsere erhöhte Aufmerksamkeit und sollte eingehender untersucht werden, als es bisher geschehen ist. Sucht man nach einer Erklärung für dieses neuartige Phänomen, so kann es sich vorerst nur um Vermutungen oder Analogieschlüsse handeln, da das innere Wesen dieser Vorgänge uns noch zu wenig bekannt ist. Welcher Art ist dieser Dissoziationsvorgang, welches sind die Spaltprodukte und welche Eigenschaften haben sie? Haben wir es mit valenzchemischen oder elektrochemischen Erscheinungen zu tun? Wie beeinflussen Licht, Wärme usw. diese Spaltungen? All diese naheliegenden Fragen müssen vorläufig noch unbeantwortet bleiben.

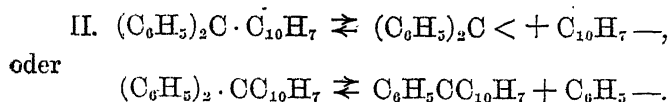
Sehen wir uns nach einer Erklärung um, so können wir nur Bekanntes zum Vergleich heranziehen. Das Nächstliegende ist wohl, eine weitere Dissoziation der monomeren Radikale in noch weniger gesättigte, etwa zweiwertige Radikale anzunehmen, z. B.

$$\text{I. } 2(C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7(\alpha) \rightleftarrows 2\,C_6H_5 \cdot \underset{\wedge}{C}\,C_{10}H_7 + C_6H_5 \cdot C_6H_5.$$

Diese Annahme machen zuerst Gomberg und Schoepfle[1]), indem sie es als möglich sein lassen, daß unter dem Einfluß des großen Naphthylrestes die C_6H_5-Gruppe sich loslöst und Diphenyl bildet, aus zwei Molekeln des Triarylmethyls könnten dieserart drei Molekeln gebildet werden, was natürlich eine Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung zur Folge hätte. Es fragt sich hierbei allerdings, ob eine Umkehrbarkeit der Reaktion, unter Aufspaltung des Diphenyls, ohne weiteres zulässig ist?

Oder man kann zwei ungesättigte Radikale entstehen lassen [2]), z. B.

$$\text{II. } (C_6H_5)_2C \cdot C_{10}H_7 \rightleftarrows (C_6H_5)_2C < + C_{10}H_7 —,$$

oder

$$(C_6H_5)_2 \cdot CC_{10}H_7 \rightleftarrows C_6H_5CC_{10}H_7 + C_6H_5 —.$$

Die beiden Forscher unternahmen es, durch Reduktion mit Wasserstoff in einer Lösung des freien Radikals bei 100° diese etwaigen Spaltungsprodukte zu identifizieren, jedoch ergab der Versuch ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur nur Diphenylnaphthylmethan $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)CH$; die versuchte Erklärung bleibt daher vorläufig ohne Stütze und „es scheint schwierig zu sein, eine andere gleicherweise befriedigende Erklärung zu finden" [3]).

Denkbar, wenn auch vielleicht ebenso gewagt, sind indessen noch andere Deutungsversuche. Man kann die Möglichkeit einer Autoreduktion der freien Radikale erwägen, etwa wie sie nach Wieland [4]) wahrscheinlich das Triphenylmethyl in siedendem Xylol erleidet.

$$4\,(C_6H_5)_3C = 2\,(C_6H_5)_3CH + (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 —)_2.$$

Hierbei ist jedoch eine Umkehrbarkeit ausgeschlossen, und aus 4 Molekeln entstehen nur drei, während bei der Ultradissoziation die osmotisch wirksame Molekelzahl zunehmen muß. Ferner kann an die folgende Möglichkeit gedacht werden, wenn wir an Stelle der intramolekularen Reaktion I an eine intermolekulare, zwischen Triarylmethyl und Solvens, denken. Wenn ein freies Radikal mit ausgeprägter Oxydations- oder Sättigungstendenz mit den Molekeln des Lösungsmittels zusammentrifft, könnte es dann nicht den letzteren den Wasserstoff ent-

[2]) Gomberg und Schoepfle, l. c., 1919, 1675.

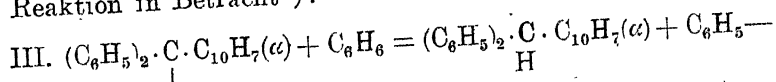
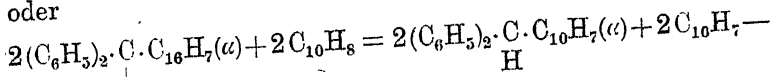
[3]) Gomberg und Schoepfle, l. c., 1676.

[4]) Wieland, Lieb. Ann. Chem. 381, 200ff., s. a. Schmidlin, Ber. d. chem. Ges. 1912, 45, 1344.

ziehen und sich hydrieren? Es käme dann die folgende Reaktion in Betracht[5]):

III. $(C_6H_5)_2 \cdot \underset{|}{C} \cdot C_{10}H_7(\alpha) + C_6H_6 = (C_6H_5)_2 \cdot \underset{H}{\dot{C}} \cdot C_{10}H_7(\alpha) + C_6H_5$—

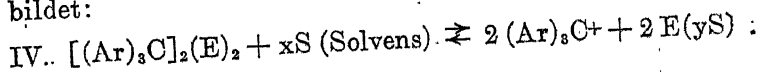
oder

$2(C_6H_5)_2 \cdot \underset{|}{C} \cdot C_{16}H_7(\alpha) + 2\,C_{10}H_8 = 2(C_6H_5)_2 \cdot \underset{H}{C} \cdot C_{10}H_7(\alpha) + 2\,C_{10}H_7$—

(bzw. $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$).

Die Zahl der osmotisch wirksamen Molekeln würde hier eine Vermehrung erfahren, indem zu den hydrierten Triarylmethylmolekeln noch die veränderten Molekeln des Lösungsmittels, sei es als ungesättigte Reste oder als kondensierte Ringe, hinzutreten. Im Falle der ungesättigten Reste ist die umkehrbare Reaktion nicht ausgeschlossen und eine Hydrierung durch Wasserstoff (s. o. Gomberg und Schoepfle) gibt Diphenylnaphthylmethan.

Schließlich ist noch der Hypothese zu gedenken, die wir bei der Leitfähigkeit der freien Radikale geäußert haben (s. d.). Wenn die Molekel des gegebenen freien Radikals $(Ar)_3C$ im neutralen Zustande als $(Ar)_3C(E)$ oder als $[(Ar)_3C]_2(E)_2$ aufgefaßt wird, wo E das negative Elektron bedeutet, und wenn sie leicht zur Ionen-(Kationen-)bildung befähigt ist, so kann sie durch Abgabe des Elektrons in das positive Ion übergehen, während das freigewordene Elektron eine oder mehrere Molekeln des Lösungsmittels um sich schart und als „solvatisiertes Elektron" ein negatives Ion bildet:

IV. $[(Ar)_3C]_2(E)_2 + xS\ (\text{Solvens}) \rightleftarrows 2\,(Ar)_3C^{+} + 2\,E(yS)$:

---

[5]) Daß nach Schlenk und Mair (Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1174) Triphenylmethyl in ätherischer Lösung gegen naszierenden Wasserstoff unempfindlich ist, dürfte im Falle der zur Ultradissoziation neigenden Triarylmethyle nicht ohne weiteres als Gegenbeweis gelten. Bei dem chemischen Nachweis dieser und der vorhin erwähnten Spaltprodukte muß mit der relativ geringen Konzentration gerechnet werden. Geeignete physikalische Methoden wären empfindlicher.

Augenscheinlich tritt auch in diesem Falle eine Zunahme der osmotisch wirksamen Molekeln ein, und, wie bei den echten Elektrolyten durch Ionenspaltung, muß auch hier das Molekulargewicht kleiner als das einfache theoretische, also $i > 1$ gefunden werden.

Ob all diese theoretisch denkbaren Reaktionen praktisch stattfinden, kann nur durch das Experiment entschieden werden. Jedenfalls scheint uns jede Anregung, sei sie auch eine gewagte, falls sie nur als Arbeitshypothese dienen kann, von einem gewissen Wert zu sein, um das rätselhafte Phänomen der „Ultradissoziation" aufzuklären oder ihm mehr Interesse zuzuführen.

X. Teil.

Weitere offene Fragen.

Das Beispiel der freien monomeren Triarylmethyle zeigt, daß große Belastung oder große Reste am Kohlenstoffatom das Kraftfeld der Valenzen desselben derart erheblich schwächen können, daß die Haftintensität nicht mehr ausreicht, um die Stabilität der Verbindung aufrechtzuerhalten. Wie einerseits die erhöhte Temperatur auch gewöhnliche stabile Molekeln lockert und zur Spaltung befähigt, so kann andererseits eine gesteigerte Verdünnung bzw. eine große Masse des Lösungsmittels aktiv sich betätigen und eine Lockerung des Molekularverbandes herbeiführen.

Nach Guldberg und Waage ist die chemische Triebkraft einer Reaktion abhängig 1. von der Affinität, 2. von der Konzentration der reagierenden Stoffe. Es seien zwei Stoffe A und B gegeben, aus ihnen bilde sich der Körper AB: $A + B = AB.$

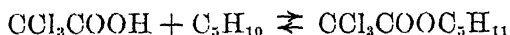
Gleichzeitig findet aber auch die Umkehrung der Reaktion statt: $AB = A + B.$

Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Vorgängen ein, und bei einer gegebenen Temperatur haben wir die Gleichung: $A + B \rightleftarrows AB.$

Entfernen wir nun A und B bzw. trennen wir AB von den Muttersubstanzen A und B, so muß notwendigerweise das gestörte Gleichgewicht durch eine Rückbildung von AB im Sinne des Pfeiles von rechts nach links wieder hergestellt, dadurch aber eine „Verunreinigung“ durch A und B herbeigeführt werden. Der reine Körper AB wird demnach um so beständiger und langlebiger sein, je größer die Affinität zwischen A und B ist. Da organische Verbindungen, welche mehrwertige Elemente, Doppelbindungen u. a. enthalten, meistenteils nicht durch solche große Affinitäten zusammengehalten werden (erhöhte Temperatur, Licht u. a. bewirken oft Umlagerungen, Zersetzungen), so wird bei ihnen die Autolyse in die Komponenten mehr oder weniger schnell schon bei einer Aufbewahrung der „reinen“ Substanzen eintreten. —

Diese Schlußfolgerungen hinsichtlich der „Lebensdauer“ der reinen organischen Stoffe sind von den Organikern nicht allzu häufig gezogen worden, obwohl Physikochemiker oft genug darauf hingewiesen haben. Wir wollen die Ansichten von drei führenden Vertretern hier hersetzen.

W. Nernst[1]) knüpft an die Bildung und den Zerfall des Trichloressigsäureamylesters, gemäß der Gleichung

$$CCl_3COOH + C_5H_{10} \rightleftarrows CCl_3COOC_5H_{11}$$

folgende Bemerkung:

„Dies Beispiel lehrt ferner, daß die Beständigkeit der chemischen Verbindungen, insbesondere der Mehrheit organischer Stoffe, in der Langsamkeit ihrer Zersetzung besteht, und relative Reinheit mehr oder weniger nur beschränkte Zeit nach der Herstellung erhalten bleiben kann“. —

Im Zusammenhang mit seiner Theorie der „Molekülverbindungen“ entwickelt R. Abegg[2]) folgende Ansichten:

Reine stabile Verbindungen können nur als ein Produkt extrem großer Affinität ihrer Bestandteile gel-

[1]) W. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 1893, 11, 360.
[2]) R. Abegg, Zeitschr. anorg. Chem. 1904, 39, 331, 374.

ten. Denn solche stabile, d. h. im Gleichgewicht mit ihren Muttersubstanzen befindliche Verbindungen sind von diesen — theoretisch gesprochen — überhaupt nicht isolierbar, da jeder Versuch, sie von den Muttersubstanzen zu reinigen, notwendigerweise deren Neubildung herbeiführen würde. ... Die Beständigkeit von stabilen Verbindungen, wie etwa H_2SO_4 oder HNO_3, ist daher, streng genommen, nur denkbar, wenn wir in ihnen notwendig koexistierende endliche, wenn auch oft unnachweisbar kleine Mengen ihrer unverbundenen Komponenten, also hier freie H_2O und SO_3 bzw. N_2O_5 annehmen.

Und W. Ostwald[3]) macht seinerseits auf eine der bemerkenswerten Folgerungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht aufmerksam, indem er sagt: „Vor allen Dingen die, daß für ein jedes chemische Gleichgewicht die dauernde Anwesenheit aller beteiligten Stoffe notwendig ist. Wo sich einer oder der andere aus dem Gebiete des Wettkampfes entfernt, hat er die Folgen alsbald zu tragen, indem sich nunmehr ein neues Gleichgewicht ohne ihn herstellt." Er weist wiederholt darauf hin, daß der Theorie nach es unmöglich ist, einen absolut reinen Stoff herzustellen, denn da kein chemischer Vorgang absolut zu Ende geht, müssen auch alle möglichen anderen Stoffe mit entstehen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, haben wir im Nachstehenden eine Durchmusterung der experimentellen Daten für die Molekulargewichte verschiedener Körperklassen vorgenommen. Es läßt sich nun unschwer zeigen, daß tatsächlich Fälle vorliegen, wo die gefundenen Molargewichte unterhalb der normalen theoretischen liegen. Diese Abweichungen, die bei einzelnen Körperklassen nahezu die normale Erscheinung darstellen, sind zu zahlreich, als daß wir sie schlechthin als „Versuchsfehler" bezeichnen und beiseite schieben könnten. Der Zweck der Zusammenstellung ist, die Aufmerksamkeit auf sie zu len-

[3]) W. Ostwald, Leitlinien der Chemie 1906, 4, 39, 213.

ken, um eine Nachprüfung durch Präzisionsmessungen zu veranlassen und dadurch klarzustellen, ob hier nur scheinbare Dissoziationsvorgänge vorliegen, oder ob wir es mit einer theoretisch möglichen und durch genaue Molekulargewichtsmessungen nachweisbaren Spaltung von labilen Molekeln zu tun haben.

I. Zusammengesetzte Ester von Mono- und Polycarbonsäuren.

K. v. Auwers[1]) fand kryoskopisch in Benzol folgende Molekulargewichte:

	$M_{theor.}$	Konzentr. p	$M_{gef.}$	$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
Acetessigester $CH_3COCH_2COOC_2H_5$	130	0,59—7,88	117—129	1,11—1,0
Äthylidenacetessigester $CH_3COC \cdot COOC_2H_5$ ‖ $CHCH_3$	156	0,68—2,53	136—153	1,15—1,02
Acetyl-bernsteinsäure-Ester $CH_3CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ | $CH_2COOC_2H_5$	216	0,73—7,98	186—203	1,16—1,06
Acetessigsäure-Kohlensäure-Ester $CH_3C = CHCOOC_2H_5$ | $O \diagdown COOC_2H_5$	202	0,69—7,49	187—195	1,08—1,04
Benzoyl-acetessigsäure-Ester $CH_3COCH(OCC_6H_5)COOC_2H_5$	234	1,10—8,82	206—215	1,14—1,09
Acetondicarbonsäure-Ester $CO(CH_2COOC_2H_5)_2$	202	0,69—4,01	199—187	1,02—1,08
Oxalylbernsteinsäure-Ester $CH_2COOC_2H_5$ | $CH(OC \cdot COOC_2H_5)COOC_2H_5$	274	0,52—8,64	250—242	1,10—1,14
Oxalyl-essigsäure-Ester $CH_2 \cdot COOC_2H_5$ | $CO \cdot COOC_2H_5$	188	0,59—5,53	161—184	1,17—1,02
Salicylsäure-Ester $C_6H_4(OH)COOCH_3$[2])	152	1,29—3,19	130—138	1,17—1,10

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1893, **12**, 689; 1894, **15**, 33.

[2]) Paternó, Gazz. chim. ital. 1889, **19**, 640.

Aus P. W. Robertsons Untersuchungen in Phenol[3]) entnehmen wir für einige zusammengesetzte Ester die gefundenen mol. Gefrierpunktserniedrigungen $K_{gef.}$, und indem wir für die theoretische Konstante K = 74 setzen, berechnen wir folgende i-Werte:

	$K_{gef.}$	$i = \frac{K_{gef.}}{74}$
iso — $C_3H_7COOC_4H_9$ . . .	83—89,5	1,12—1,20
$C_5H_8(COOC_2H_5)_4$	94—126	1,27—1,70
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	90	1,22
$C_3H_5(COOC_2H_5)_3$	95	1,28

In Ameisensäure als kryoskop. Medium (K = 27,7) sind von Bruni und Berti[4]) folgende Molekulargrößen gefunden worden:

	$M_{theor.}$	p	$M_{gef.}$	i
o-Nitrobenzoësäure-Ester $C_6H_4(NO_2)COOCH_3$	181	0,71—2,57	116—145	1,56—1,25
m-Nitrobenzoësäure-Ester $C_6H_4(NO_2)COOCH_3$	181	0,80—2,57	117—122	1,55—1,48
o-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)COOH$	167	1,05—2,85	119—129	1,40—1,30

In Naphthalin (Konst. K = 69). Aus den Messungen von Auwers[5]):

Salicylsäuremethylester $C_6H_4(OH)COOCH_3$	152	0,56—2,00	139—148	1,09—1,03
2-Oxynaphthoësäure-Ester $C_{10}H_6(OH)COOCH_3$	202	0,76—3,15	175—174	1,15
3,5-Dichlor-p-oxybenzoësäure-Ester $C_6H_2(OH)Cl_2COOCH_3$	221	1,23—3,63	203—216	1,09—1,02

In 2, 4, 6-Trinitrotoluol[6]):

Salicylsäuremethylester $C_6H_4(OH)COOCH_3$	152	0,56—1,92	128—151	1,19—1,00

[3]) Journ. chem. Soc. 1903, **83**, 1425; 1904, **85**, 1617; 1905, **87**, 1574; 1907, **89**, 567.

[4]) Gazz. chim. ital. 1900, **30**, II.

[5]) Zeitschr. phys. Chem. 1895, **18**, 600; 1896, **21**, 345; 1897, **23**, 451.

[6]) Auwers, Smith und Bartsch, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **30**, 300

Acidylierte Glycerinsäure-Ester (Frankland und Pickard)	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$ in Lösungen von $CH_2Br \cdot CH_2Br$	C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	CH_3COOH
$CH_2O \cdot (OCC_6H_5)CHO(OCC_6H_5)COOCH_3 = 328$					
	inaktiv	335—359 (c = 1,3—13,8)	308,7—298—315 (c = 3,7—5,2—18,2)	331—324—333 (c = 4,4—9—17,2)	338—313—347 (c = 2,5—5,8—13,4)
	aktiv	322—359 (c = 2,0—14,9)	316—299—322 (c = 2,3—5,4—22,0)	305—337 (c = 1,7—17,3)	328—305—324 (c = 2,0—3,4—16,2)
$CH_2O \cdot (OCCH_3)CHO \cdot (OCCH_3) \cdot COOC_2H_5 = 218$					
	aktiv	—	209—226 (c = 3,4—18,3)	—	136—194 (c = 1,0—16,1) i = 1,60—1,12

Acidylierte d-Weinsäure-Ester (P. Freundler)	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$ in den Lösungen von $CH_2Br \cdot CH_2Br$	C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	CH_3COOH
$(CH_3CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 318	—	277	—	—
$(C_2H_5CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 346	342	295	—	—
$(C_3H_7CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 374	363	304 (i = 1,23)	—	—
$(C_4H_9CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 402	389 (i = 1,03)	324 (i = 1,24)	—	—
$(C_5H_{11}CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 430	424	345 (i = 1,25)	—	—
$(C_6H_5CH_2CO \cdot OCH \cdot COOC_2H_5)_2$	= 442	394	—	—	—
$(C_6H_5CH_2CO \cdot OCH \cdot COOC_3H_7)_2$	= 470	406 i = 1,16	413 i = 1,14	378 i = 1,24	377 i = 1,25
$(CH_3CO \cdot OCH \cdot COOC_4H_9\text{-iso})_2$	= 346	—	—	318	—
$(C_2H_5CO \cdot OCH \cdot COOC_4H_9\text{-iso})_2$	= 374	—	298 (i = 1,26)	—	287 (i = 1,30)

Acidylierte Glycerinsäureester sind von Frankland und Pickard[7]) kryoskopisch auf ihre Molekulargrößen untersucht worden (s. vorige Seite).

Acidylierte Ester der Rechtsweinsäure, nur bei einer Konzentration, hat P. Freundler[8]) gemessen (s. vorige Seite).

Von Homfray und Ph. A. Guye[9]) sind in Benzollösungen folgende Ester der Butter-, Undecyl- und Äpfelsäure kryoskopiert worden:

	Mtheor.	in C_6H_6 kryosk.	Mgef.	$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
$C_3H_7COOC_5H_{11}$ . . .	= 158	p = 3,0	143	i = 1,10
$C_{10}H_{21}COOC_5H_{11}$ . . .	= 256	p = 0,8	209	i = 1,22
		p = 1,36	222	i = 1,15
$CHO \cdot (OCC_8H_{17})COOC_2H_5$	= 330	p = 2,88	279	i = 1,18
$CH_2COOC_2H_5$		p = 6,05	292	i = 1,13

Acetyläpfelsäuredimethylester in Chloroform und Benzol hat Walden[10]) gemessen, von ihm ist auch Tristearin in Benzol ebullioskopiert worden[11]):

		In Benzol kryosk.	In Chloroform
$CHO(OCCH_3) \cdot COOCH_3$ / CH_2COOCH_3	204	p = 1,91—3,90 Mgef. = 200—202	p = 4,08—17,55 Mgef. = 201,6—169,2
$C_3H_5(O \cdot OCC_{17}H_{35})_3$	891	C_6H_6, ebull. p = 2,09—10,52	Mgef. = 783—727 i = 1,14—1,23

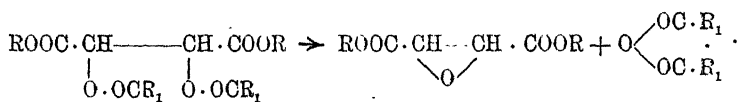
Für den Cetylester der Palmitinsäure in Cyklohexan C_6H_{12} bzw. den Cetylester der Pelargonsäure in Benzol fand Eykman[12]) kryoskopisch folgende anomalen Molekulargewichte:

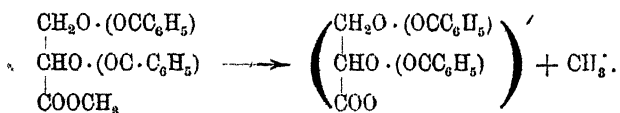
	Mtheor.	p in C_6H_{12} kryosk.	Mgef.	i
$C_{15}H_{31}COO \cdot C_{16}H_{33}$	480	7,74—18,45	367—284	1,31—1,69
$C_9H_{19}COO \cdot C_{16}H_{33}$	396	6,19—19,25	399—292	1—1,36

[7]) Journ. Chem. Soc. 1896, **69**, 123.
[8]) Thèse, Paris, 1894; s. a. Bull. Soc. Chim. (III) 1895, **13**, 1055.
[9]) Journ. Chim. Phys. 1903, **1**, 539.
[10]) Ber. d. chem. Ges. 1905, **38**, 387; 1906, **39**, 667.
[11]) Bull. Acad. Sc. Petersburg **1914**, 1166.
[12]) Chem. Weekbl. 1903, Nr. 4.

Zur Erklärung dieser anomal verkleinerten Molekulargrößen in Lösungen, bzw. der relativ großen i-Werte, sind von den einzelnen Forschern verschiedene Annahmen gemacht worden, wobei jedoch alle davon ausgehen, daß eine Dissoziation der gelösten Estermolekeln in mehrere Spaltstücke stattgefunden habe.

Freundler (l. c.) nimmt eine Spaltung in ein Ester- und ein Säureanhydrid an; z. B.

$$\begin{array}{ll} ROOC \cdot CH - CH \cdot COOR \\ \quad | \qquad\quad | \\ O \cdot OCR_1 \ O \cdot OCR_1 \end{array} \rightarrow ROOC \cdot CH \underset{O}{-} CH \cdot COOR + O \begin{array}{l} \diagup OC \cdot R_1 \\ \diagdown OC \cdot R_1 \end{array}$$

Frankland und Pickard (l. c.) gehen von einer Ionenspaltung aus, indem sie die Kationen $CH_3^{\cdot}$, bzw. $C_2H_5^{\cdot}$ annehmen, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2O \cdot (OCC_6H_5) \\ | \\ CHO \cdot (OC \cdot C_6H_5) \\ | \\ COOCH_3 \end{array} \longrightarrow \left(\begin{array}{l} CH_2O \cdot (OCC_6H_5) \\ | \\ CHO \cdot (OCC_6H_5) \\ | \\ COO \end{array} \right)' + CH_3^{\cdot}.$$

Daß in einem so schlechten Ionisierungsmittel, wie die Essigsäure, ein Ester als Nichtelektrolyt so weitgehend ionisiert sein sollte ($\alpha = 0{,}60$!), ist wohl ganz ausgeschlossen (vgl. a. Walden)[13]).

Guye und Homfray (l. c.) gingen bei der Erklärung der zu kleinen Molekulargewichte von der Beobachtung aus, daß diese Ester bereits im homogenen Zustande anomal große Temperaturkoeffizienten k der molekularen Oberflächenenergie lieferten, da anstatt

$$k = \frac{d \cdot (\gamma V^{2/3})}{dt} = 2{,}12.$$

diese flüssigen Ester viel größere k-Werte $k_1 > 2{,}12$ ergaben. Sie nahmen daher an, daß diese Ester schon im

---

[13]) Ber. d. chem. Ges. 1905, 38, 390.

homogenen flüssigen Zustande dissoziiert sind (in freie Reste, Radikale, Bruchstücke der komplizierten Molekel).

Indem ich zeigte[14]), daß der zu große Temperaturkoeffizient k stets den großen Molekeln eigen ist und additiv aus der Zusammensetzung der Verbindungen vorausberechnet werden kann, glaubte ich diese Erklärungsweise ablehnen zu müssen.

Zusammenfassung. Wenn wir rein statistisch die Ergebnisse dieser Molekulargewichtsbestimmungen an Estern zusammenfassen, so gelangen wir zu folgenden Schlüssen:

1. die anomalen (zu kleinen) Molekulargrößen finden sich am häufigsten in den Lösungsmitteln Benzol, Cyklohexan, Phenol, Ameisensäure und Essigsäure,

2. die größten Anomalien finden wir bei den Estern folgender Säuren: Nitrobenzoesäure, Palmitinsäure (also Monocarbonsäuren), der Tetracarbonsäure, der Glycerinsäure und der Weinsäure (also typischer Polyoxysäuren),

3. die osmotisch ermittelten Spaltungsgrade i sind um so größer, je größer die Verdünnung ist,

4. diese Spaltungsgrade $i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$ erreichen Beträge, die außerhalb aller zulässigen Versuchsfehler liegen, und zwar schwankt die oberste Grenze zwischen i = 156—1,60—1,70, am häufigsten ist i = 1,20—1,30 bei den niedrigsten und experimentell noch ausreichend genau bestimmbaren Konzentrationen.

In der Ameisensäure haben L. Mascarelli und M. Martinelli[15]) auch beim Jodobenzol, o-, m- und p-Jodtoluol zu niedrige Mol.-Größen gefunden.

---

[14]) Zeitschr. phys. Chem. 1911, **75**, 555; 1912, **79**, 751; 1913, **82**, 308.

[15]) Atti R. Accad. Linc. Roma (5) **16**, I, 183.

II. Ketone, Aldehyde, Phenole.

	Lösungsmittel	Konzentrat. p	$M_{gef.}$	i	
Linaol $C_{10}H_{17}OH = 154$	Benzol, K = 49	0,35—1,64	141—154	1,09—1,0	Auwers, Z. phys. Chem. [1903, 42, 529
Fenchon $C_{10}H_{16}O = 152$	Benzol, K = 50	0,46—5,71	137—148	1,11—1,03	Biltz, Ebenda 1898, 27, 529
Carvon $C_{10}H_{14}O = 150$	"	0,44—4,9	137—150	1,10—1,0	
Citronellal $C_{10}H_{18}O = 154$	"	0,35—2,46	136—151	1,13—1,02	
Pinol $C_{10}H_{16}O = 152$	"	0,42—4,7	139—144	1,09—1,06	
Dibenzoylaceton $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3 = 266$	Benzol, K = 49	1,48—7,13	240—250	1,11—1,06	Auwers, Zeitschr. phys. Chem. 1893, 12, 689; 1894, 15, 33
Formylcampher $C_8H_{14}\langle{}^{C=CHOH}_{CO}$, M = 180	"	0,24—2,19	140—159	1,29—1,13	
Benzoylaldehyd $C_6H_5COCH=CHOH$, M = 148	"	0,54—0,95	101—115	1,47—1,29	
o-Nitrophenol, M = 139	"	0,25—5,39	123—136	1,13—1,02	
β-Naphthol, M = 144	"	0,13—1,67	125—142	1,15—1,01	
Nitroso-β-Naphthol, M = 173	"	0,38—1,24	142—166	1,22—1,04	
Toluchinon, M = 122	"	0,29—2,17	93—110	1,31—1,11	
α-Nitro-β-Naphthol $C_{10}H_6(NO_2)OH$, M = 189	Dibrombenzol K = 124	0,55	167	1,13	Auwers, a. a. O. 1903
Benzaldehyd C_6H_5COH, M = 106	Anilin, K = 58,7	0,416—6,59	—	1,43—2,0	Ampola u. Rimatori, [a. a. O.
Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$, M = 110	Naphthalin, K = 69	0,36	90	1,22	Auwers, Z. phys. Chem. 1895, 18, 600
Orcindialdehyd, M = 180	"	0,72—1,43	162—177	1,11—1,02	
o-Bromphenol, M = 173	"	0,44—2,38	145—145	1,19	
Benzoyl-p-Kresol, M = 212	"	2,55	189	1,12	Auwers, Z. phys. Chem. 1900, 32, 4
Nitrobenzoyl-p-Kresol, M = 257	"	2,26—10,41	240—182	1,07—1,41	

IVa. Tertiäre Amine u. ä.

	Lösungsmittel	Konzentrat. p	$M_{gef.}$	i	
Chinolin C_9H_7N . . . . M = 129	Anilin, K = 58,7	0,587—8,54	—	1,47—1,2	Ampola und Rimatori, Gazz. chim. ital. 27, I, 35
Dimethylanilin $N(C_6H_5)(CH_3)_2$. = 121	„	0,637—8,99	—	2,3—1,03	
Acridin $C_{13}H_9N$ . . . . = 179	Benzol, K = 49	0,24—2,24	150—174	1,19—1,03	Auwers, Z. phys. Chem. 1893, 12, 689; 1894, 15, 33
Nitrosoäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)NO$ = 150	„	0,19—0,79	118—149	1,27—1,0	
Amylformanilid . . . . = 191	„	0,60—3,15	164—185	1,16—1,03	
m-Nitranilin . . . . = 138	„	0,574	120	1,15	Paternó, Gazz. chim. ital. 1889, 9, 640
Tribenzylamin $N(C_7H_7)_3$ . . . . M = 287,2	„	1,30—7,97	262—263	1,10	
	„(K = 50)	2,24—10,07	278—271	1,03—1,06	Turner und Merry, Journ. Chem. Soc. 1910, 97, 2079
Anisidin $C_6H_4(OCH_3)NH_2$ . . . M = 123	Naphthalin K = 69	1,23	111	1,11	Auwers, Z. phys. Chem. 1896, 21, 345; 1897, 23, 451
o-Chloracetanilid . . . . M = 169,5	„	0,65—1,67	145—155	1,17—1,09	
p-Chloracetanilid . . . . M = 169,5	„	0,54—1,66	112—142	1,51—1,19	
p-Nitroacetanilid . . . . = 180	„	0,32	164	1,10	

IVb. Tertiäre Amine, Phosphine, Arsine, Siliciumtetraphenyl, Quecksilberaryle.

Im nachstehenden teilen wir einige Messungen an hochmolekularen gesättigten Aminen mit, denen ich eigene (unveröffentlichte) Messungen an tertiären Phosphinen, Arsinen u. a. anschließe. Es sollte auch an diesen Körperklassen geprüft werden, ob nicht osmotische Hinweise auf eine etwaige Autodissoziation dieser großen Molekeln zu erhalten sind. (S. Tabelle vorige Seite.)

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, $M = 262$; verschiedene Präparate.

In Naphthalin (1915, W.)				In Chloressigsäure (1912, W.)			
p	Δt	M	$i = \frac{262}{M}$	p	Δt	M	i
I. 0,268	0,081°	228,1	1,15	I. 0,230	0,054°	221,6	1,18
II. 0,428	0,124	238,4	1,10	I. 0,482	0,109	229,7	1,14
II. 0,630	0,184	236,2	1,10	II. 0,489	0,113	225,3	1,16
II. 0,781	0,225	239,4	1,10	II. 0,909	0,206	229,4	1,14
II. 1,081	0,300	248,8	1,05	II. 1,395	0,308	235,5	1,11
II. 1,098	0,314	248,9	1,05				
I. 1,566	0,428	250,0	1,05				

In β-Methylnaphthalin (1921, W.)			
p	Δt	M	i
0,177	0,071°	231,8	1,13
0,498	0,187	247,8	1,06
0,894	0,325	255,9	1,03
1,390	0,504	256,5	1,02
2,251	0,814	257,2	1,02

Inbetreff der möglichen Zweiwertigkeit des Arsens sei darauf verwiesen, daß Hewitt und Winwill[1]) für Arsendijodid As_2J_4 statt des theoretischen Molekulargewichts $M = 658$ Werte fanden, die niedriger lagen, und

[1]) Journ. Chem. Soc. 1907, 91, 962.

Tritolylarsin $As(CH_3C_6H_4)_3$, M = 348,2 (Schmp. 146,0°, Walden).

In Chloressigsäure (1921)					In β-Methylnaphthalin (1921)			
Serien	p	Δt	M	i	p	Δt	M	i
I.	0,212	0,043°	256,2	1,36	0,153	0,048°	296,7	1,17
I.	0,301	0,060	261,0	1,33	0,575	0,162	329,8	1,06
II.	0,548	0,107	266,6	1,31	1,067	0,295	336,4	1,04
I.	0,639	0,124	268,3	1,30	1,981	0,545	338,4	1,03
II.	0,955	0,182	273,1	1,28				
I.	1,110	0,197	295,2	1,18				
III.	1,267	0,231	285,2	1,22				
II.	1,828	0,361	263,4	1,32				

zwar $M_{gef.}$ = 601—574. Da Arsendijodid gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sehr empfindlich ist, unternahmen W. Schlenk und G. Racky[2]) eine Neubestimmung des Mol.-Gew. in siedendem Benzol und fanden $M_{gef.}$ = 667—652. Das ebenfalls begierig Sauerstoff aufnehmende Tetraphenylkakodyl $(C_6H_5)_2As—As(C_6H_5)_2$ könnte, ähnlich wie die bimolekularen Triarylmethyle, eine Dissoziation in 2 $(C_6H_5)_2As$ erleiden. Die genannten Autoren fanden aber nach der Siedemethode in Benzol $M_{gef.}$ = 462, während das bimere Produkt $M_{theor.}$ = 458 haben muß, hiernach „... ist die Annahme einer zweiwertigen Oxydationsstufe des Arsens aufzugeben" (l. c. 218). Vielleicht wäre es immerhin lohnend, statt des Phenyls die größeren Radikale z. B. Naphthyl, Xanthyl, α-Biphenyl, mit Arsen zu kombinieren und die Molekulargrößen nicht in Benzol, sondern in Naphthalin kryoskopisch zu messen?

Siliciumtetraphenyl $Si(C_6H_5)_4$, M = 336 (Schmp. 230° unkorr.).

In Naphthalin (1915, Walden).

	I	II	II	I	II	I	II
=	0,472	0,498	1,049	1,185	1,736	2,00	2,312
=	0,113°	0,121°	0,253°	0,276°	0,406°	0,457°	0,534°
=	289,6	284,2	286,2	296,2	295,1	302,0	298,2
=	1,16	1,18	1,18	1,14	1,14	1,11	1,13

[2]) Lieb. Ann. 1912, 394, 216. S. a. Bornstrem und Dewar, Journ. Chem. Soc. 1922, 44, 2915; Ref. Chem. Zentr. 1923, III, 488.

Nach Schlenk und Renning[3]) ist Hexaphenylsilicoäthan $Si_2(C_6H_5)_6$ in kochender Xylollösung beim Einleiten von Sauerstoff beständig. Diphenylmethylsilicol $(C_6H_5)_2Si = CH_2$ erwies sich nach denselben Autoren[4]) beim Kryoskopieren in Benzol als normal, da $M_{gef.} = 194$ war ($M_{theor.} = 196$).

Von Paternò[5]) rühren die folgenden Angaben her:
$Hg[C_6H_3(C_3H_7)CH_3]_2$ in Benzol, kryosk.:
$M = 466$ $p = 1{,}18—2{,}80$, $M_{gef.} = 374—412$, $i = 1{,}25—1{,}13$.

Diamylsulfid $S(C_5H_{11})_2$ (Auwers, Z. physik. Chem. 1893, **12**, 694).
In Benzol, $K = 49$. $M = 174$.
$p = 0{,}58—2{,}58$ $M_{gef.} = 149—166$ $i = 1{,}17—1{,}05$.

V. Hochmolekulare Stoffe in nichtionisierenden Medien.

Tristearin $C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3$, $M = 891$. In Benzol, ebull., $K = 26{,}7$ (s. o. S. 313).

$p = 2{,}09 — 10{,}52$, $M_{gef.} = 801 — 744$
(Walden, Bull. Acad. Science, Petersburg, **1914**, 1166) ‖ $i = 1{,}11 — 1{,}20$.

Tristearin, in Acetonlösungen, ebull. Konstante $K = 17{,}2$.

$p = 2{,}42 — 6{,}99$, $M_{gef.} = 815 — 925$
(Walden, Zeitschr. physik. Chem. 1910, **75**, 561) ‖ $i = 1{,}09 — 0{,}97$.

Stannijodid SnJ_4, $M = 627$. In Naphthalin, kryosk., $K = 69$.

$p = 0{,}92 — 4{,}00$, $M_{gef.} = 561 — 577$
(Walden, Bull. Acad. Science, Petersburg, **1915**, 4) ‖ $i = 1{,}11 — 1{,}09$.

Jodoform CHJ_3 in Benzol, $M = 394$. Kryoskop. Konst. $K = 49$.

$p = 0{,}218 — 1{,}3899$, $M_{gef.} = 314 — 364{,}1$
(N. v. Klobukow, Zeitschr. physik. Chem. 1889, **3**, 351) ‖ $i = 1{,}25 — 1{,}09$.

E. Fischer und K. Freudenberg[1]) haben folgende hochmolekularen Stoffe, die wohl als Beispiele der größten Molekulargewichte dienen können, untersucht:

---

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1178.
[4]) Lieb. Ann. Chem. 1912, **394**, 221.
[5]) Gazz. chim. ital. 1889, **19**, 640.
[1]) Ber. d. chem. Ges. 1913, **46**, 1136 f.

Lösungsmittel: Bromoform, kryoskop. Konstante K = 143.

Menge von $CHBr_3$	Substanz in g	gef. Mol.-Gew.	i
1. Anhydrid der Tribenzoylgallussäure, $M_{theor.} = 946$.			
48,78 g	0,4135—1,2728	925,4—982,0	1,02—0,96
2. Tetra- (tribenzoylgalloyl-) tribromphenol-glucosid, $M_{theor.} = 2349$.			
49,51 g	0,2567—0,8570	1951—2063	1,24—1,14
3. Hexa- (tribenzoylgalloyl-) mannit, $M_{theor.} = 2967$.			
47,79 g	0,4596—1,2004	2806—2721	1,06—1,09
4. Hepta- (tribenzoylgalloyl-) p-jodphenylmaltosazon, $M_{theor.} = 4021$.			
47,72 g	0,0236-1,3894-2,1800	(3737)-3278-3493	1,23—1,15.

Beachtung verdienen auch die in nebenstehender Tabelle angeführten Fälle (s. S. 323).

XI. Teil.

Allgemeine Analogien der freien Radikale mit den Elementen. Offene Fragen. Schlußbetrachtung.

I. Allgemeine Analogien zwischen chemischen Elementen und freien organischen Radikalen; Radikale in ihrer Beziehung zum Periodischen System der Elemente.

Wiederholt haben wir der formalen und teilweise auch der tatsächlichen Gleichstellung der Elemente und der freien Radikale gedacht, z. B. Cyan-Halogen, Kakodyl-Metall, $N(C_2H_5)_4$ = Kalium oder Natrium, $(C_6H_5)_2J$ = Thallium; bei Lavoisier ist Element = Radikal und D. Mendelejeff will gar die Elemente richtiger einfache Radikale genannt wissen.

Diese Analogisierung der unzerlegbaren Elemente mit den zusammengesetzten organischen Radikalen ist daher seit langer Zeit im Gebrauch. So haben auch Pettenkofer, Dumas u. a. auf die mannigfachen Übereinstim-

	Konzentr.	$M_{gef.}$ in Benzol ebullioskop.	$i = \frac{M}{M_{gef.}}$
β-β-Dinaphthofluoren $C_{10}H_6 \backslash β$: >CH_2, $M = 266$ $C_{10}H_6$ / β	0,41—1,15	212, 220, 217	1,25, 1,21, 1,23

(J. Schmidlin u. Max Huber, Ber. d. chem. Ges. 1910, **43**, 2833.)

	Konzentr.	$M_{gef.}$	$i = \frac{M}{M_{gef.}}$
Tetra-α-naphthyläthan (α — $C_{10}H_7)_2CH \cdot CH(C_{10}H_7)_2$ $M = 562$	2,6 (ebulliosk.	698 in Benzol)	— assoziiert $x = 1,24$!
	0,6—0,52 kryoskop.	313—310 in Phenol	dissoziiert = $i = 1,81$!

(J. Schmidlin u. P. Massini, Ber. d. chem. Ges. 1909, **42**, 2385.)

mungen zwischen Elementen und Radikalen hingewiesen; Carnelley hat (1886) diesen Parallelismus entwickelt und Dr. Pelopidas hat denselben in Zusammenhang gebracht mit dem Periodischen System der Elemente (1883). Gehen wir etwa von folgenden Radikalen mit 6 Kohlenstoffatomen aus:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C_6H_{13}	C_6H_{12}	C_6H_{11}	C_6H_{10}	C_6H_9	C_6H_8	C_6H_7	C_6H_6

Das erste Radikal vereinigt sich, ähnlich wie die Elemente der ersten Gruppe, mit 1 Cl, OH usw., indem es gesättigte Verbindungen (Hexylchlorid, Hexylalkohol u. ä.) bildet, mit dem Verlust von je 1 H wächst entsprechend die Fähigkeit der Bindung mit Halogenen, z. B. das Radikal V mit 5 Halogenen gleich PCl_5; das Radikal VI gibt wie Schwefelsäure die zweibasische Säure $C_6H_8O_2(OH)_2$, und C_6H_5 gleicht wiederum einem einwertigen Element bzw. Radikal. Geht man weiter von dem basischen Radikal Monomethylammonium $N(CH_3)H_3$ aus, das den Alkalimetallen der I. Gruppe ähnelt, so kommt man durch Entziehung der 6 H-Atome zum Radikal NC, das wiederum den Halogenen der VII. Gruppe der Elemente ähnelt. Die wichtigste Folgerung, die man nach Mendelejeffs An-

sicht aus dieser Gegenüberstellung ziehen kann, besteht darin, „daß die für die Elemente so augenscheinliche Periodizität eine viel ausgedehntere Anwendbarkeit findet, als es bei der ersten Bekanntschaft mit ihr den Anschein hat, und daß sie uns neue Ausblicke auf die chemischen Evolutionen eröffnet" (1889). Trotz allem ist aber der Gedanke von einer Zusammengesetztheit der Elemente und von einer primären Materie nach Mendelejeff „zu der Zahl der utopischen Ideen zu rechnen".

Über die Einreihung der Radikale in das Periodische System hat noch jüngst A. R. Mirò[1]) eine originelle Mitteilung veröffentlicht. Als Ordnungszahl eines Radikals gilt hierbei die Summe der Ordnungszahlen der Elemente, aus denen das Radikal besteht, vermindert um das Doppelte der Zahl der Valenzen, die bei seinem Aufbau beteiligt waren. Für den Phenylrest C_6H_5— errechnet er die Ordnungszahl $6 \times 6 + 5 - 2 \times 11 = 19$, für Diphenyljodonium $(C_6H_5)_2J$— die Ordnungszahl $2 \times 19 + 53 - 2 \times 2 = 87$, also gleich der des unbekannten höchsten Alkalimetalls. Für $(C_6H_5)_3C$ würde hiernach die Ordnungszahl $3 \times 19 + 6 - 2 \times 3 = 57$ resultieren, was auf Lanthan hinweist, mit dem das Triphenylmethyl allerdings nicht zu vergleichen sein dürfte.

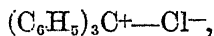
II. Freie Radikale sind zusammengesetzte Metalle.

Schon Davy (1810) sprach anläßlich der damaligen Versuche zur Isolierung eines Ammoniumamalgams und seiner Ammoniumtheorie die Ansicht aus, daß das Ammoniumradikal NH_4 analog den Alkalimetallen sei und in einer metallischen Form im Amalgam existiere, und einem Berzelius erschien (1825) die Idee eines zusammengesetzten Metalls kein ungereimter Begriff. Liebig und Dumas beanspruchten (1837) für die organische Chemie ihre eigenen Elemente, die bald die Rolle von Chlor, bald die von Metallen spielen.

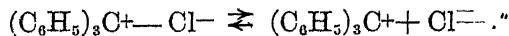
[1]) Helv. Chimica Acta 1923, 7, 61, 186.

Vom Kakodyl hatte R. Bunsen (1842, s. o.) gesagt, daß es „in isolierter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen sich anreiht“. Und A. W. Hofmann (1851, s. o.) nannte das Radikal $N(C_2H_5)_4$ im Tetraäthylammoniumjodid „in jeder Beziehung ein organisches Metall“. Ebenso wurde die von V. Meyer (1894) entdeckte Jodoniumbase $(C_6H_5)_2J \cdot OH$ als eine organische Thalliumbase charakterisiert, also das Jodoniumradikal $(Ar)_2J$ (bisher noch nicht frei erhalten) als ein organisches Thalliummetall angesprochen. Und das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ nannte A. v. Baeyer (1902, s. o.) glattweg „ein zusammengesetztes Metallatom“. (Über das Jodoniumradikal s. a. o. S. 216.)

W. Schlenk[1]) pflichtet der Ansicht A. v. Baeyers bei, indem er findet, daß, ebenso wie die Metalle, auch Triphenylmethyl gegen Sauerstoff und Halogene reaktionsfähiger ist als gegen Wasserstoff, der seinerseits auch den Charakter eines Metalls besitzt.

H. Sh. Fry[2]) stellt die freien Radikale den elektrisch neutralen Atomen an die Seite; er führt ihre Instabilität oder Reaktionsfähigkeit zurück auf „... ihre Fähigkeit, positive oder negative Valenzen durch Abgabe, beziehentlich Aufnahme von negativen Elektronen zu entfalten.“ Nach diesem Forscher hat das Triphenylchlormethan wahrscheinlich „... die abgekürzte elektronische Formel

$$(C_6H_5)_3C^+—Cl^-,$$

da es in wässeriger Lösung leitend ist, also dissoziiert wird[3]):

$$(C_6H_5)_3C^+—Cl^- \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + Cl^- .“$$

Indem G. N. Lewis[4]) diese Elektronen der Atomschalen als „Atome des Elementes Elektrizität“ E betrachtet, erteilt er dem Triphenylmethyl die Formel $(C_6H_5)_3C \cdot E_{91}$. Als gefärbte Stoffe sieht er diejenigen an, in welchen die

[1]) W. Schlenk, Ber. d. chem. Ges. 1911, **44**, 1174.
[2]) H. Sh. Fry, Zeitschr. physik. Chem. 1915, **90**, 458.
[3]) Walden, Zeitschr. physik. Chem. 1903, **43**, 454.
[4]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 1916, **38**, 770, 784

Elektronen wenig festgehalten werden. Er verneint die Ansicht, nach welcher die Farbe gewissermaßen von einer tautomeren Änderung der Molekel abhängen soll. Zu Frys Annahmen muß ich allerdings bemerken, daß ich keine wässerigen Lösungen untersucht habe; die möglichen Dissoziationsgleichgewichte in den von mir untersuchten SO_2-Lösungen haben wir aber bereits oben dargelegt (s. S. 154 ff.).

H. N. Mc Coy[5]) hat auf Grund seiner eigenen Versuche über die elektrolytische Darstellung der Amalgame des Tetraalkyl- bzw. Monomethylammoniums in geistvoller Weise die Elektronentheorie benutzt, um diese Radikale als Metalle zu charakterisieren, bzw. die Möglichkeit einer synthetischen Darstellung von metallähnlichen, aus nichtmetallischen Elementen zusammengesetzten Stoffen zu begründen. Indem Ch. A. Kraus[6]) — ebenso wie wir — den freien Radikalen amphotere Eigenschaften beilegt, hebt er die große Analogie derselben mit dem amphoteren Element Wasserstoff hervor.

Wenn einerseits die zusammengesetzten organischen Radikale direkt mit den elementaren Metallen verglichen worden sind, so hat es auch Fälle gegeben, wo ein richtiges Metall als ein zusammengesetztes dissoziierbares Radikal angesehen wurde.

Es sei daran erinnert, daß vom chemischen Standpunkt anfangs gegen das Radium die Ansicht vertreten wurde, es sei kein Element, sondern ein — vielleicht Helium enthaltendes — verhältnismäßig beständiges, in langsamer, aber stetiger Zersetzung befindliches Radikal, dessen Salze zu den Salzen der Erdalkalimetalle ähnliche Analogien zeigten, wie sie bei den Salzen des Ammoniums und den Salzen der Alkalimetalle bestehen. Es wurden daher die Versuche der Darstellung des metallischen Radiums unternommen (vgl. z. B. E. Ebler[7]). Hiernach steht es

als eine historische Tatsache fest, daß die Chemiker seit einem Jahrhundert die Radikale überhaupt, unter Zugrundelegung ihres chemischen Verhaltens, den Metallen gleichgestellt haben. Wie steht es nun mit der Analogie im physikalischen Verhalten der freien Radikale und der Metalle?

Als charakteristische Merkmale des metallischen Zustandes gelten[8]):

1. hohes elektrisches Leitungsvermögen, das mit abnehmender Temperatur rapide zunimmt, um in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur ungeheure Werte anzunehmen; diese Leitfähigkeit vollzieht sich ohne gleichzeitigen Transport von Materie nach der Gleichung: Metall $\rightleftarrows$ E + Met.$^+$
2. gutes Wärmeleitungsvermögen,
3. Metallglanz bzw. hohes Reflexionsvermögen,
4. Undurchsichtigkeit bzw. sehr geringe Durchlässigkeit für Licht, die mit dem großen Leitvermögen engstens verknüpft ist,
5. gegenseitige Mischbarkeit (Legierungen), indem als Lösungsmittel für ein Metall nur ein anderes Metall in Frage kommt bzw.
6. mangelnde Löslichkeit (ohne chemische Einwirkung) in nichtmetallischen Lösungsmitteln,
7. großes Verbindungsbestreben mit Sauerstoff (Schwefel usw.), sowie mit den Halogenen Fluor, Chlor, Brom und Jod, und
8. die große Tendenz zur Kationenbildung, z. B. in den Halogenverbindungen.

Weitere Probleme. Es drängt sich nun die nicht bedeutungslose Frage auf, wie weit der so häufig angewandte Vergleich der freien Radikale mit den Metallen durch das direkte Experiment bestätigt wird, welche der obigen Merkmale für den metallischen Zustand auch auf die freien Radikale ausgedehnt werden können?

[8]) Vgl. a. W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, VIII.—X. Aufl., 459.

Die bisherigen Untersuchungen der freien Radikale lagen naturgemäß nur in den Händen der Chemiker, und zwar mußten es Meister der Experimentierkunst sein, um die großen Schwierigkeiten beim Synthetisieren dieser so reaktionsfähigen Stoffe erfolgreich zu überwinden. Daher waren es vorerst nur chemische Eigenschaften, welche im Brennpunkt der Forschung standen, und das chemische Verhalten (vgl. 7 und 8 der obigen Merkmale) rechtfertigte auch den Vergleich mit den Metallen. Bei den freien Ammoniumradikalen trat auch noch die Analogie mit den Alkalimetallen insofern in Erscheinung, als unschwer Legierungen mit Quecksilber (metallähnliche Amalgame) und blaugefärbte Lösungen in flüssigem Ammoniak sowohl bei den Alkalimetallen als auch bei den Ammoniumradikalen konstatiert werden konnten (s. a. S. 215 ff.).

Sind dies die einzigen Analogien? Muß nun nicht ein eingehendes Studium der freien Radikale auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt einsetzen und die große Schar der sich darbietenden Probleme zu lösen versuchen?

Man könnte nichts besseres wünschen. —

Tatsächlich sind mehrere der bisher zugänglich gewordenen freien Triarylmethyle (s. o.) tief gefärbt, dunkle Pulver oder oft Kristalle mit Metallglanz; wie würde z. B. ein hoher Druck diese Pulver beeinflussen? Viele Metalle vermögen den Wasserstoff in fester Lösung (oder als Legierung) in sich aufnehmen; wie verhalten sich u. U. bei höheren Drucken die freien Radikale im festen Zustande zum molekularen Wasserstoff?

Die gegenseitige Löslichkeit der freien Radikale, ihre Mischbarkeit, die „thermische Analyse" binärer (oder ternärer) Mischungen, das Studium der gesamten Eigenschaften dieser „Legierungen" sind weitere offene Fragen.

Elektrochemisch ist dann der Prüfung wert, ob die freien Triarylmethyle, bzw. die freien Radikale über-

haupt, im geschmolzenen Zustande bzw. im kristallinischen und amorphen bei den tiefen und hohen Temperaturen Leiter des elektrischen Stromes sind, und wie etwa das Leitvermögen binärer Gemische („Legierungen“) der freien Radikale sich gestaltet? Sind die geschmolzenen Triarylmethanhalogenide $(Ar)_3CX$, analog den geschmolzenen Alkalimetallhalogeniden MX, Stromleiter?

Auf Grund des elektrochemischen Verhaltens der gelösten Triarylmethanhalogenide $(Ar)_3CX$ (elektrolytische Leitfähigkeit bzw. Elektrolyse) müssen wir ihren Molekeln eine heteropolare Konstitution beilegen, d. h. die Valenzelektronen können nahezu vollkommen aus der einen Atomgruppe $[(Ar)_3C]$ sich loslösen und zum zweiten Atom oder Rest X hinübergehen; die erstere Gruppe bleibt dann als ein positives Ion $[(Ar)_3C]^+$ zurück, während der Rest X zum negativen Ion X^- wird. Dieses Verhalten charakterisiert die typischen Salze. Der andere Fall betrifft dann die homöopolaren Verbindungen, welche als die typischen Vertreter der organischen indifferenten Verbindungen oder Nichtelektrolyte angesehen wurden, — hier beschreiben die Valenzelektronen ihre Bahnen derart, daß sie z. B. in der organischen Verbindung RX beiden Bestandteilen R und X gleichmäßig angehören.

Kristallographisch liegen hier mannigfache Probleme vor; welche Kristallformen kommen den einzelnen freien Radikalen zu, wie ändern sie sich durch etwaige äußere Einflüsse und durch Änderung der Natur der vorhandenen Aryle? Wie ist das molare Raumgitter, wenn man mit Röntgenlicht von bestimmter Wellenlänge die Kristalle photographiert? Wenn gelöste Salze vom Typus des Chlornatriums oder Jodkaliums elektrochemisch sich analog verhalten wie gelöstes Triphenylchlormethan oder Triphenylbrommethan $[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}X'$, und wenn die Röntgenstrahlanalyse für die Kristalle der ersteren Salze eine Besetzung der Gitterpunkte mit freien Ionen ergeben hat, wie ist dann das Gitterspektrum des salzähnlichen Tri-

phenylchlor-(oder brom-)methans, und was befindet sich in den Gitterpunkten desselben?

Daß auch die Kolloidchemie an diesen „metallähnlichen" Stoffen und ihren Salzen ein Interesse hat, unterliegt wohl keinem Zweifel. Und die formale Ähnlichkeit der Salze der Triarylmethyle $(Ar)_3CX$ läßt es vielleicht nicht als überflüssig erscheinen, diese Körper (sowie die freien Radikale), etwa in kolloidalem Zustande, auch pharmakologisch in ihrem Verhalten zum lebenden Organismus zu prüfen.

Das von den freien Triarylmethylen Gesagte gilt mit gewissen Abänderungen auch für die stabileren freien Radikale des Stickstoffs, Sauerstoffs usw.

Rückblick. Schluß. Zu den wesentlichen theoretischen (valenzchemischen) Erfolgen des Studiums der freien Radikale können wir mit W. Schlenk[9]) „... die klare Erkenntnis der Aufteilbarkeit der Valenz des Kohlenstoffs" ... rechnen, oder um mit A. Werner zu sprechen, den Beweis für den wechselnden Affinitätswert der Kohlenstoffbindung. Schlenk (l. c.) entwickelt im Zusammenhang mit der Synthese des Pentaphenyläthyls Anschauungen über die C-C-Bindung, indem er konstatiert, daß hier die vierte (freie) Valenz $(Ar)_3C - C\begin{smallmatrix}Ar\\Ar\end{smallmatrix}$ des dreiwertigen Kohlenstoffatoms nur einen relativ kleinen Bruchteil der Affinitätsgröße einer normalen Kohlenstoffvalenz besitzt. Beim Zustandekommen einer einfachen C-C-Bindung brauchen hiernach die beiden Kohlenstoffatome nicht mit gleichen Affinitätsbeträgen sich zu beteiligen, sondern die Bindung erfolgt auch durch die kumulierte Wirkung zweier untereinander verschiedenen Affinitätsbeträge. Schlenk veranschaulicht seine Ansicht durch die bekannte Gleichung

wenn mit K die „Bindungsfestigkeit", mit m_1 und m_2 die bei der Bindung betätigten Affinitätsbeträge, mit d der Abstand der beiden C-Atome bezeichnet werden. Damit die notwendige „Bindungsfestigkeit" vorhanden ist, muß das Produkt von m_1 und m_2 einen bestimmten Wert haben, wobei m_1 und m_2 nicht gleich zu sein brauchen[10]).

Im Gegensatz zu der gegenseitigen Wirkung physikalicher Anziehungskräfte (Gravitations-, elektrische usw.) betätigt sich die chemische Anziehung (Affinität) nur in unmittelbarer Nähe; bei der Bewertung der „Bindungsfestigkeit" der Atome ist daher auch die Raumfrage mit zu berücksichtigen. Wenn die beiden C-Atome beladen sind mit großen Resten Ar oder mit einer verschiedenen Anzahl derselben, so werden sie schwerlich bis auf eine so große Nähe aneinander herantreten können, wie es bei der Belastung mit H- oder CH_3-Resten der Fall ist, — der Abstand d in der Gleichung wird dadurch erhöht werden, und umgekehrt wird K sich verringern bzw. die Zahl der Valenzen wird abnehmen.

Diese „Aufteilbarkeit der Valenz" betrifft nun nicht allein den Kohlenstoff; die wechselnden Valenzwerte treten auch bei den organischen Stickstoffverbindungen auf, sie kommen auch bei dem Sauerstoff vor, und die Beispiele der organischen Metallverbindungen zeigen, daß sie auch hier zu finden sind.

Einst sagte Gerhardt, indem er die Radikale nur als Symbole aufgefaßt wissen wollte, daß, falls man mit Liebig die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale (die nicht isoliert werden können) definiere, sie — diese organische Chemie — „eine Chemie des Nichtseienden" wäre. Einst, um das Jahr 1840, forderte Laurent im Kampf gegen die Radikaltheorie von Ber-

zelius, den Altmeister ironisch auf, ihm doch nur eines von seinen freien Radikalen zu zeigen, er wäre dann bereit, „... auf Grund der Analogie auch die Existenz der anderen zuzugeben".

Heute müssen wir bewundernd Berzelius Recht geben, wenn er, einem Seher gleich, sagte[11]): „Die Ursache, weshalb wir die Radikale organischer Oxyde nicht im isolierten Zustande darstellen können, liegt nicht darin, daß sie nicht existieren können", sondern darin, daß sie sich zu schnell verbinden, und daß die damals mögliche Methodik ihrer Isolierung unzureichend war. Tatsächlich mußte vorerst eine besondere Technik des Experimentierens mit den freien Radikalen geschaffen werden, und heute, wo wir im Besitz vieler freier Radikale sind, wissen wir, daß die freien Radikale sich meistern lassen nur durch Meister der chemischen Kunst. Und wenn einst der Sauerstoff und die Oxydationsvorgänge den Ausgangspunkt für die Lehre Lavoisiers von den Radikalen bildeten, so mußte die moderne Chemie gerade den Sauerstoff peinlichst ausschalten, um zu den freien Radikalen zu gelangen. Und weiter: gerade das Studium der Radikale hat wiederholt die Ansicht bestätigt, daß der Oxydationsprozeß mit gleichem Ausgang ein Hydrierungsprozeß ist, bzw. die Umwandlung hydroxylhaltiger organischer Stoffe in ihre höheren Oxydationsstufen ein Dehydrierungsprozeß im Sinne von H. Wieland[12]) ist. Durch die Isolierung der freien Radikale gab die Chemie von heute eine eindeutige Beantwortung eines hundertjährigen Problems: die einstigen metaphysischen Radikale wurden zu physischen Dingen, die einstigen Symbole zu neuartigen chemischen Körpern umgewandelt. Damit eröffnete die synthetische Chemie auch für die theoretische bzw. physikalische und Elektrochemie ein neues umfangreiches Arbeitsgebiet, das reizvolle Probleme enthält und bisher nur zum geringsten Teil seine Bearbeiter

---

[11]) Jahresber. 1840, 19, 347.

[12]) Ber. d. chem. Ges. 1922, 55, 3639.

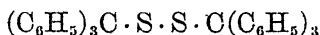
gefunden hat. Andererseits hat der bisherige Entwicklungsgang der Isolierung und Untersuchung der freien Radikale eindringlich gezeigt, wie unerläßlich und wertvoll auch dem reinen „Organiker" die Denk- und Forschungsmittel des Physiko-Chemikers sind.

Ergänzungen.

Nach erfolgter Drucklegung der entsprechenden Teile dieses Buches sind einige experimentelle Untersuchungen erschienen, welche hier noch angeschlossen werden sollen, um die Literatur tunlichst bis zum Schluß des Jahres 1923 zu berücksichtigen.

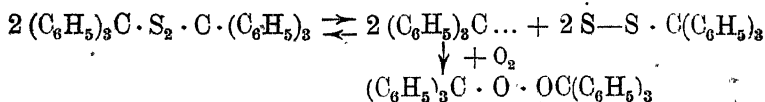
Zu S. 58, n.

Triphenylmethyldisulfid

$$(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$$

dissoziiert nach F. F. Blicke[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur in benzolischer Lösung in freies Triphenylmethyl (die anfangs farblose Lösung färbt sich bald tief gelb und gibt beim Einleiten von Luft das unlösliche Peroxyd):

$$2\,(C_6H_5)_3C \cdot S_2 \cdot C \cdot (C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C \ldots + 2\,\dot{S}\text{—}S \cdot C(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow + O_2$$

$$(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot OC(C_6H_5)_3$$

Das als Ausgangsprodukt dienende Triphenylthiocarbinol $(C_6H_5)_3CSH$ entsteht leicht aus Triphenylchlormethan und KSH in trocknem Benzol.

Zu S. 58. Weitere Verfahren zur Darstellung.

o) Einen anderen Weg zur Darstellung der freien Radikale („Methyle") haben J. B. Conant und A. W. Sloan[2]) unlängst gewiesen, und zwar mittels Reduktion

---

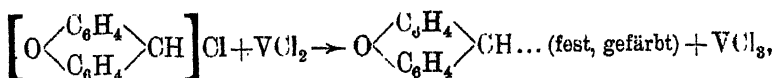
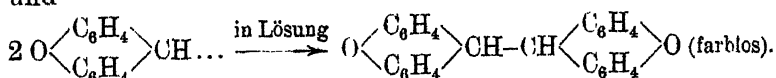
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 1965.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 2466.

der Chloride in wässerigsalzsaurer Lösung durch Vanadiumchlorür VCl_2, z. B.:

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH\right]Cl + VCl_2 \rightarrow O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH\ldots \text{(fest, gefärbt)} + VCl_3,$$

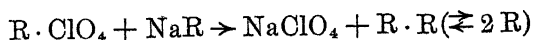
und

$$2\,O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH\ldots \xrightarrow{\text{in Lösung}} O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH{-}CH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O \text{ (farblos).}$$

Nach diesem schnell verlaufenden Verfahren wurden die folgenden freien Radikale hergestellt:

aus Triphenylcarbinol, aus Xanthyliumchlorid, aus 9-Phenylxanthyliumchlorid,
aus 2, 4, 6-Triphenylpyryliumchlorid, aus Benzylpyridiniumchlorid.

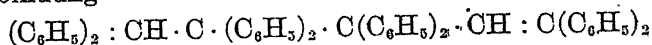
p) Mit Hilfe der Perchlorate durch Umsetzung mit Grignardschem Reagens bzw. Magnesium-bromarylen hat K. Ziegler[3]) freie Radikale (Tetra-aryl-allyl-Radikale) dargestellt. Die Reaktion verläuft in ätherischer Lösung nach folgenden Gleichungen I und II:

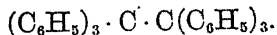
gesättigter Salmiaklösung. Auch durch Umsetzung des Perchlorats $R \cdot ClO_4$ mit dem Radikalnatrium $R \cdot Na$ in absolutem Äther läßt sich das Radikal in fast quantitativer Ausbeute (allerdings in recht umständlicher Weise) gewinnen:

$$R \cdot ClO_4 + NaR \rightarrow NaClO_4 + R \cdot R (\rightleftarrows 2\,R)$$

Zu S. 70. Gemischte (aliphatisch-arylierte) freie Radikale.

Tetra-aryl-allyl-Radikale von K. Ziegler (1923).

Im Zusammenhang mit einer Prüfung des Prinzips der wechselnden Valenzbeanspruchung hat K. Ziegler neuerdings[4]) eine neue Klasse von Radikalen des dreiwertigen Kohlenstoffs erschlossen. Er ging vom Typus des Octa-phenyl-diallyls aus, indem er in den Hexa-aryl-äthanen zwei aromatische Reste durch zwei β, β-Diphenyl-vinyl-Reste ersetzte. Die Einführung der erheblich mehr ungesättigten β, β-Diphenyl-vinyl-Reste an Stelle der relativ gesättigten Phenylreste sollte die Dissoziationsspannung der Verbindung

$$(C_6H_5)_2 : CH \cdot C \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH : C(C_6H_5)_2$$

erheblich steigern gegenüber Hexaphenyläthan

$$(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot C(C_6H_5)_3.$$

Die normalen Tetra-aryl-allyl-chloride

$$(Ar)_2C \cdot Cl \cdot CH : C(Ar)_2$$

erwiesen sich als nicht existenzfähig[5]). Dagegen führten die gefärbten Carbonium-salze vom Typus der Perchlorate $(Ar)_2C \cdot CH : (Ar)_2$ zum Ziel, als man bei der Synthese der

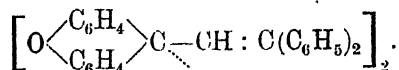
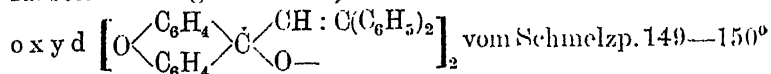
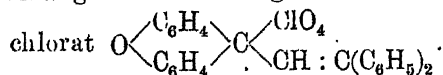
$\vdots$
ClO_4

gesuchten Radikale auf dem üblichen Wege die Chloride durch Perchlorate ersetzte. Die Perchlorate bilden sich leicht als komplexe, beständige, gefärbte Salze aus den Tetra-aryl-allyl-Alkoholen (als Pseudobasen) durch Zusatz von

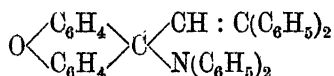
[4]) Lieb. Ann. Chem. 1923, **434**, 34.
[5]) K. Ziegler und C. Ochs, Ber. d. chem. Ges. 1922, **55**, 2257.

1 Vol. 70proz. Überchlorsäure und 5 Vol. Essigsäureanhydrid. Ebenso entstehen sie aus den Tetra-aryl-a l l e n e n durch Addition von Perchlorsäure.

a) 9-[β, β-D i p h e n y l - v i n y l -] x a n t h y l

$$\left[O\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C - CH : C(C_6H_5)_2\right]_2.$$

Dargestellt aus dem Perchlorat mit Grignardschem Reagens: farbloses, kristall. Pulver, Schmelzp. 144—145°, unter Braunfärbung; löst sich in Benzol oder Toluol mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird aber die Lösung braun, um beim Abkühlen wieder gelb zu werden. Durch Luft werden die gefärbten Lösungen farblos, indem das kristallinische P e r - o x y d $\left[O\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C\langle{}^{CH : C(C_6H_5)_2}_{O-}\right]_2$ vom Schmelzp. 149—150° sich bildet. Durch Säuren wird das Peroxyd äußerst leicht zu den gefärbten Salzen aufgespalten, so z. B. in Benzollösung durch Fällung mit Überchlorsäure in das rote Perchlorat $O\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C\langle{}^{ClO_4}_{CH : C(C_6H_5)_2}$.

Das f r e i e X a n t h y l gab in Naphthalin folgende Molargrößen:

Wie Triphenylmethyl, addiert sich auch das freie Xanthyl in Toluollösung bei 100° an Diphenylstickstoff, indem 9-[β, β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-diphenylamin in Form von farblosen Blättchen vom Schmelzp. 194 bis 196° (unter Braunfärbung) entsteht:

$$O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH : C(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$$

Natrium- und Kaliumverbindungen des freien Xanthyls.

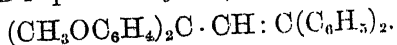
Arbeitet man nach den Vorschriften von Schlenk[6]), so erhält man die Alkalimetall-Additionsprodukte des freien Xanthyls: die Lösung färbt sich zunächst grünlich, darnach grünrot bis dunkel. Die Na-Verbindung bleibt im allgemeinen in Äther gelöst, die Kaliumverbindung kristallisiert in Form eines kupferroten Kristallpulvers oder in Nadeln aus. Zu denselben Alkalimetallverbindungen gelangt man, wenn man nicht vom freien Radikal, sondern vom Perchlorat ausgeht und in ätherischer Lösung mit Natriumstaub, besser noch mit der flüssigen Kalium-Natriumlegierung umsetzt. Auf demselben Wege kann auch der Äther $O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH : C(C_6H_5)_2\\OCH_3(\text{oder } C_2H_5)\end{matrix}\right.$ in die Na- bzw. K-Verbindung umgesetzt werden.

Schließlich sei angeführt, daß die Reaktion des 9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthens $O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH : C(C_6H_5)_2\\H(Na, K)\end{matrix}\right.$ mit Alkalimetall äußerlich sich ebenso vollzieht, wie diejenige des freien Xanthyls. Durch vorsichtige Behandlung dieser Alkalimetallverbindungen mit Jod, Sauerstoff od. ä. wird vermutlich das Metall fortgenommen und das freie Radikal erhalten werden können — trockene Luft entfärbt die Lösungen der Metallverbindungen, und aus dem entstandenen Peroxyd läßt sich durch Ausfällen mit Perchlorsäure

[6]) Ber. d. chem. Ges. 1913, 46, 2843.

das obige Perchlorat gewinnen. Wasser, Alkohol u. ä. bringen ebenfalls die tiefe Farbe der Metallverbindungen zum Verschwinden und liefern das freie Xanthen (s. o.) zurück.

b) 1, 1-Di-p-anisyl-3, 3-diphenyl-allyl

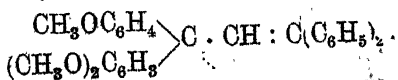
$$(CH_3OC_6H_4)_2\dot{C}\cdot CH:C(C_6H_5)_2.$$

Die Darstellung erfolgt, wie oben mitgeteilt, aus dem Perchlorat. Es ist ein tiefgrüner, vorzüglich kristallisierender Körper, dessen Lösungen in dünner Schicht grüngelb, in dicker Schicht braunrot gefärbt sind. In Benzol ergaben sich beim Kryoskopieren folgende Molargrößen:

K = 51.	C_6H_6	g	Δt	Mgef.
	10,74 g	0,2250	0,260°	411
	10,74 g	0,3667	0,419°	416

Theoret. $C_{29}H_{25}O_2 = 405$, das Radikal ist demnach in gefrierendem Benzol monomolekular gelöst.

Auch hier sind (ebenso wie bei a) die Alkalimetallverbindungen leicht darstellbar.

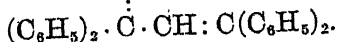
c) 1, 1-[o, p, p'-Trimethoxy-diphenyl]-3, 3-diphenyl-allyl

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ (CH_3O)_2C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}\cdot CH:C(C_6H_5)_2.$$

Die Darstellung dieses Radikals stimmt überein mit derjenigen unter b). Es stellt dunkel braungrüne Kriställchen dar. In gefrierendem Benzol erwies es sich ebenfalls als monomolekular:

C_6H_6	g	Δt	Mgef.
10,50	0,2418	0,266°	441

Theoretisch für $C_{30}H_{27}O_3 = 435$.

d) 1, 1, 3, 3-Tetraphenyl-allyl

$$(C_6H_5)_2\cdot\dot{C}\cdot CH:C(C_6H_5)_2.$$

Dieses Radikal stellt die Grundsubstanz der abgehandelten Radikale dar. Analog diesen ist es aus dem Perchlorat gewonnen worden. Letzteres ist erhältlich aus dem Tetraphenylallylalkohol oder Tetraphenyl-allen, zu deren Lösung in absolutem (mit Eiswasser gekühltem) Äther man vorsichtig Überchlorsäure-Essigsäureanhydrid tropft. Dieses

P e r c h l o r a t ist sehr unbeständig; frisch bereitet, schmilzt es bei 63—64°, beim Schütteln mit wässer. NaOH und Äther geht es wieder in den Ausgangsalkohol zurück.

Das f r e i e R a d i k a l ist ein kristallines, schön leuchtend hell-grasgrün gefärbtes Pulver. In gefrierendem Benzol (bei 5°) ist die Spaltung $(R)_2 \rightleftarrows 2R$ bis zu 80 Proz. von links nach rechts vorgeschritten:

C_6H_6	g.	Δt	$M_{gef.}$		
9,656	0,2371	0,319°	393	i. M. 380.	Theoret. für $(C_{27}H_{21})_2 = 690$, demnach beträgt der Dissoziationsgrad etwa 80 Prozent.
	0,1813	0,262°	366		

Das P e r o x y d schmilzt bei 146° und ist sehr unbeständig. Das tiefrot gefärbte Tetraphenylallyl-K a l i u m $(C_6H_5)_2C \cdot CH : C(C_6H_5)_2$ (mit K am ersten C) läßt sich, wie unter a) ausgeführt, erhalten.

Zu S. 72, Fußnote 52ª.

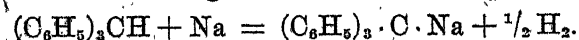
Ch. A. K r a u s und T. K a w a m u r a [7]) haben inzwischen in flüssigem Ammoniak folgende Reaktionen zwischen Alkalimetallen und Triphenylmethyl bzw. Triphenylmethylchlorid eingehender studiert:

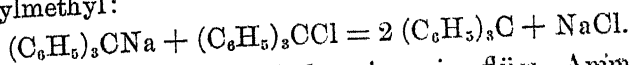
1) $(C_6H_5)_3CCl + 2\,Na = NaCl + (C_6H_5)_3CNa$ (rote Lösung).

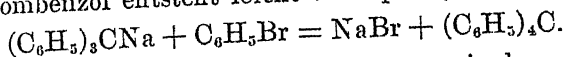
Durch Rühren wird die Umsetzung befördert. Das Triphenylmethylnatrium enthält 1 Mol. NH_3 und kann in Form von roten Nadeln erhalten werden; mit Wasser bildet es Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ und Natronhydrat, mit NH_4Cl tritt in Ammoniaklösung Umsetzung ein, indem vermutlich unstabiles $(C_6H_5)_3CNH_4(+ NaCl)$ sich bildet, das in $(C_6H_5)_3CH$ und NH_3 zerfällt.

1a) Dieselbe Natriumverbindung entsteht auch glatt bei direkter Einwirkung von Natrium auf Triphenylmethan:

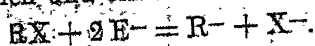
$$(C_6H_5)_3CH + Na = (C_6H_5)_3 \cdot C \cdot Na + {}^1/_2\,H_2.$$

Journ. Amer. Chem. Soc. 1923, **45**, 2756.

2) Durch Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Triphenylmethylnatrium in flüss. Ammoniak entsteht Triphenylmethyl:

$$(C_6H_5)_3CNa + (C_6H_5)_3CCl = 2\,(C_6H_5)_3C + NaCl.$$

3) Aus Triphenylmethylnatrium in flüss. Ammoniak und Brombenzol entsteht leicht Tetraphenylmethan:

$$(C_6H_5)_3CNa + C_6H_5Br = NaBr + (C_6H_5)_4C.$$

Aus heißem Eisessig kristallisiert letzteres in langen seideglänzenden Nadeln. In siedendem Benzol resultierte beim Ebullioskopieren das Molargewicht M = 310,3; 315,4; 317,5 ($M_{theor.}$ = 320). (Tritt nicht partielle Dissoziation ein? P. W.)

4) Analog dem Natrium bewirken auch Kalium und
Calcium in flüss. Ammoniak eine Umsetzung mit Triphenyl-
methylchlorid, indem ähnliche (rotgefärbte) Metallverbin-
dungen entstehen. Mit der Kaliumverbindung läßt sich aber
nicht die Reaktion 2) durchführen, da hierbei eine Ver-
bindung vom Schmelzp. 210° entsteht. Die Stabilität der
Metallverbindungen ist sehr verschieden, und zwar ist
$(C_6H_5)_3C \cdot K$ bis zu 100° stabil, während $(C_6H_5)_3C \cdot Na$ bei
Zimmertemperatur und die Ca-Verbindung sogar bei —33,5°
unstabil ist. — Im Zusammenhange hiermit heben die
Autoren hervor, daß die amphoteren Radikale R in Gegen-
wart von überschüssigem Metall (d. h. Metall $M \cdot E \rightarrow M^{\cdot} + E^-$
[negatives Elektron]) als reduzierendem Agens das negative
Elektron aufnehmen und ein Anion R^- bilden:

$$RX + 2\,E^- = R^- + X^-.$$

CR_3(Yl-Reihe) und CR_5(Onium-Reihe) unterscheiden. Zur Oniumsalzreihe werden gerechnet NR_4, PR_4, AsR_4, bzw. SR_3 usf., indem als normale Valenzzahl die durch die stabile Wasserstoffverbindung gegebene angesehen wird. Man könnte dagegen einwenden, daß an Stelle des amphoteren Wasserstoffes vielleicht der Sauerstoff zur Auswertung der Valenz berechtigter sein dürfte, dann aber jene Unterscheidung zwischen überwertigem und unterwertigem C-Atom entfällt. Auch die große Übereinstimmung im Verhalten der Carbonium- und Ammoniumsalze rechtfertigt die bisherige Bezeichnung.

Zu S. 251.

Unsere oben ausgesprochene Ansicht über die Dissoziation der Hexaaryldistannane ist inzwischen bereits experimentell bestätigt worden, indem J. Böeseken und J. J. Rutgers[9]) fanden, daß $[Sn(C_6H_5)_3]_2$ in verdünnter benzolischer Lösung nur das halbe Molekulargewicht besitzt.

Zu S. 270.

P. H. Hermans und J. Böeseken[10]) gelangen zu Verbindungen mit vier- und fünfwertigen Boratomen.

Daß Bortriphenyl $B(C_6H_5)_3$ mit metallischem Natrium eine intensiv gefärbte Verbindung gibt und sich wie ein Analogon zum Triphenylmethylnatrium darstellt, hat E. Krause[11]) beobachtet. Die Bortriaryle sind vermutlich amphotere Radikale.

---

[9]) Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1923, 42, 1017; Ref. Journ. Chem. Soc. Dez. 1923, 124, 1248.

[10]) Chem. Zentralbl. 1923, III, 1340, 1341.

[11]) Ber. d. chem. Ges. 1924, 57, 216.

Namenregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

M.

V.

W.

Z.

Sachregister.